

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 7

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE  
DES  
HYPOSULFITES DE STRONTIUM,  
BARYUM ET MAGNÉSIUM

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris  
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1934

PAR

**Auguste MANCHEC**

Pharmacien  
Licencié ès Sciences

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*  
DAMIENS, *Professeur.*  
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934



UNIVERSITÉ DE PARIS

---

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 7

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE  
DES  
HYPOSULFITES DE STRONTIUM,  
BARYUM ET MAGNÉSIUM

---

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris  
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1934

PAR

**Auguste MANCHEC**

Pharmacien  
Licencié ès Sciences

---

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*  
DAMIENS, *Professeur.*  
BEDEL, *Agrégé.*

---

PARIS

JOUVE & C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

---

1934

# Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

## ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.  
 P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.  
 P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

## PROFESSEURS

|                                |                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I. . . . . | Botanique générale.                 |
| PERROT, O. ✱, ☉ I. . . . .     | Histoire naturelle des Médicaments. |
| COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I. . . . .   | Zoologie.                           |
| LEBEAU, O. ✱, ☉ I. . . . .     | Pharmacie chimique.                 |
| BOUGAULT, ✱, ☉ I. . . . .      | Chimie analytique.                  |
| GORIS, O. ✱, ☉ I. . . . .      | Pharmacie galénique.                |
| TASSILLY, O. ✱, ☉ I. . . . .   | Physique.                           |
| DAMIENS, ✱, ☉ I. . . . .       | Chimie minérale.                    |
| HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I. . . . .   | Chimie biologique.                  |
| SOMMELET, ✱, ☉ I. . . . .      | Chimie organique.                   |
| LUTZ, O. ✱, ☉ I. . . . .       | Cryptogamie et Microbiologie.       |
| FABRE, ✱, ☉ I. . . . .         | Toxicologie.                        |
| LAUNOY, O. ✱, ☉ I. . . . .     | Professeur sans chaire.             |

*Doyen honoraire* : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

*Professeurs honoraire*s : MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I., et DELÉPINE, O. ✱, ☉ I.,  
 membres de l'Institut, et GUERBET, ✱, ☉ I.

## CHARGÉS DE COURS

|                            |                                             |
|----------------------------|---------------------------------------------|
| MM. MARC HONNORAT, ✱, ☉ I. | Législation et Déontologie pharmaceutiques. |
| LAUNOY, O. ✱, ☉ I. . . . . | Pharmacodynamie.                            |
| DELABY, ✱, ☉ I. . . . .    | Hydrologie et Hygiène.                      |
| PICON, ☉ I. . . . .        | Minéralogie.                                |
| BACH, ☉ I. . . . .         | Microbiologie.                              |
| Fleury, ☉ I. . . . .       | Chimie organique.                           |

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                     |                  |                 |
|---------------------|------------------|-----------------|
| MM. DELABY, ✱, ☉ A. | MM. MASCRÉ, ☉ I. | MM. BEDEL, ☉ I. |
| PICON, ☉ I.         | FLEURY, ☉ I.     | RÉGNIER, ☉ I.   |
|                     | BACH, ☉ I.       |                 |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                                                                                                                         |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de<br>1 <sup>re</sup> année . . . . .                                         | Chimie générale.   |
| FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I. : <i>agregés</i> ,<br>chargés des travaux de . . . . .                                    | Chimie analytique. |
| SOUÈGES, ☉ I. . . . .                                                                                                   | Micrographie.      |
| LEROUX, ☉ I. . . . .                                                                                                    | Physique.          |
| DEVAL, ✱, ☉ I. . . . .                                                                                                  | Microbiologie.     |
| DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRÉ, ☉ I. :<br><i>agregés</i> , chargés des Travaux généraux de 4 <sup>e</sup> année |                    |

*Bibliothécaire en Chef* : M. BERNARD, ☉ I.



A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU

Professeur de Pharmacie chimique à la Faculté de Pharmacie de Paris  
Officier de la Légion d'honneur

*Hommage respectueux et témoignage de sincère  
reconnaissance.*

MEIS ET AMICIS

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYPOSULFITES DE STRONTIUM, BARYUM ET MAGNÉSIUM

---

## INTRODUCTION

---

Les hyposulfites ont pris, depuis quelques années, une place très importante en thérapeutique. A l'extérieur, le sel de sodium s'utilise comme antiseptique et désinfectant dans le traitement de la gale ; à l'intérieur, contre l'acné, la phthisie, la gangrène pulmonaire.

L'hyposulfite double d'or et de sodium a été préconisé dans le traitement de la tuberculose récente. Enfin, l'hyposulfite de magnésium posséderait, d'après LUMIÈRE, un pouvoir anti-choc remarquable.

On doit à PETROVICI (1) un travail sur l'hyposulfite de calcium dans lequel il a établi les principales propriétés de ce sel. Nous avons jugé utile de poursuivre des recherches analogues sur les deux autres sels alcalino-terreux. Nous avons en outre étudié l'hyposulfite de magnésium, en raison de ses applications en thérapeutique.

Les trois composés en question sont décrits par BERZELIUS (2) dans son « *Traité de Chimie* ». Ce savant les prépare en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution aqueuse du polysulfure correspondant à chaque métal. Il signale également la préparation de l'hyposulfite de baryum par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et un sel soluble de baryum. Un mode opératoire comparable à ce dernier a été

(1) PETROVICI. Thèse Doct. Univ. Paris (Pharmacie) ; 1931.

(2) BERZELIUS. *Traité de Chimie*, seconde édition française ; 1848.

utilisé pour la première fois par KESSLER (3) en vue d'obtenir l'hyposulfite de strontium.

HERSCHELL (4), en 1819, prépare le sel de magnésium en faisant bouillir une solution de sulfite de magnésium avec un excès de soufre.

La bibliographie montre également que les hyposulfites de baryum et de strontium ont plus spécialement retenu l'attention des chercheurs, tandis que celui de magnésium semblait avoir été délaissé. Par suite de l'introduction de ce dernier composé en thérapeutique, ce dérivé a fait, récemment, l'objet d'un certain nombre de recherches ; en particulier, JINOT, en 1932, a consacré à ce sel un travail ayant trait surtout à son action physiologique (5).

Nos connaissances sur ces différents hyposulfites étant encore fort incomplètes, il nous a paru intéressant de reprendre leur étude, et de préciser leurs principales propriétés.

L'exposé de cette thèse comprend trois chapitres, correspondant aux hyposulfites de strontium, de baryum et de magnésium. Pour chacun d'eux, nous nous proposons de suivre le plan suivant :

I. — HISTORIQUE.

II. — PRÉPARATION.

III. — PROPRIÉTÉS : Solubilité. Déshydratation. Décomposition par la chaleur.

IV. — CONCLUSIONS.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous prions M. le Professeur LEBEAU d'accepter le témoignage de notre profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant rencontré dans son laboratoire. Qu'il soit assuré de notre entier dévouement et de notre sincère affection.

Nous ne saurions trop remercier M. G. COURTOIS, Assistant du cours de Pharmacie chimique, pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous donner au cours de nos recherches.

(3) KESSLER. *Pogg. Ann.*, t. 74, p. 282 ; 1848.

(4) HERSCHELL. *Édin. Phil. Journ.*, t. I, p. 8 et 396 ; 1819. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. 14, p. 356 ; 1820.

(5) JINOT. Thèse Doct. Univ. Lyon (Pharmacie) ; 1932.

# HYPOSULFITE DE STRONTIUM

---

## Historique

---

C'est à GAY-LUSSAC (6), en 1813, que l'on doit la première étude de l'hyposulfite de strontium, étude dont les résultats peuvent être ainsi résumés. Une solution aqueuse de polysulfure de strontium, exposée à l'air, se décolore complètement en quelques jours. Il s'y forme ordinairement un précipité de soufre et de carbonate de strontium, que l'on sépare par filtration. La liqueur évaporée donne de beaux cristaux rhomboïdaux, légèrement aplatis et bien transparents, constitués par de l'hyposulfite de strontium. Ce sel cristallise avec cinq molécules d'eau. Il présente une réaction neutre, une saveur fade, puis sulfureuse, et il est soluble dans six fois son poids d'eau à 9°. Il est stable à l'air à 25°C, mais perd de l'eau vers 50 ou 60°, sans éprouver d'altération plus profonde. Une température élevée le décompose : il se dégage du soufre.

HERSCHELL, en 1819 (4), prépare ce même sel par passage d'un courant d'anhydride sulfureux dans une solution de polysulfure de strontium jusqu'à décoloration. Il se dissoudrait dans 4 parties d'eau à 13°, et 1 partie 75 d'eau bouillante ; il serait insoluble dans l'alcool. Ses solutions aqueuses seraient stables à chaud.

C'est d'ailleurs les indications précédentes qui sont fournies, au sujet de l'hyposulfite de strontium, dans le *Traité de Chimie* de BERZELIUS (2).

L'étude de la déshydratation et de la décomposition du sel sous l'influence de la chaleur est reprise, en 1842, par RAMMELSBURG (7). D'après cet auteur, l'hyposulfite de strontium conserve

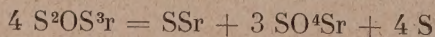
(6) GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* (1), t. 85 p. 199 ; 1813.

(7) RAMMELSBURG. *Pogg. Ann.*, t. 56, p. 301 ; 1842.

encore 6 % d'eau, soit environ une molécule, à 180°, température à partir de laquelle il commence à se décomposer. Par chauffage progressif dans un tube jusqu'au rouge, il y a dégagement d'eau, puis sublimation de soufre et départ d'un peu d'anhydride sulfureux. Finalement, il laisse un résidu blanc, constitué par un mélange de soufre, sulfite et sulfate de strontium.

L'hyposulfite de strontium s'obtient également, ainsi que l'indique KESSLER (3), en 1848, par double décomposition entre deux solutions concentrées et chaudes contenant l'une sept parties d'azotate de strontium, l'autre six parties d'hyposulfite de sodium. L'hyposulfite de strontium cristallise par refroidissement. On le prive de l'azotate de sodium qu'il retient par deux cristallisations successives. Le sel ainsi isolé est le pentahydrate. Le monohydrate s'obtient en évaporant la solution à 50° ou au dessus. L'auteur préfère cette méthode de préparation à celle indiquée par HERSCHELL, en raison du fait que le passage d'un courant d'anhydride sulfureux dans une solution de polysulfure de strontium entraîne la formation de sulfite de strontium, ce qui diminue le rendement.

FORSTER (8), en 1868, utilise pour la préparation de ce sel un procédé analogue à celui donné par KESSLER, mais, dans ce cas, la double décomposition est effectuée entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de strontium dissous séparément dans le minimum d'eau. Après mélange des deux solutions, on ajoute deux fois leur volume d'alcool. L'hyposulfite de strontium se sépare en petits cristaux brillants, qui sont recueillis après douze heures de repos, et séchés à température peu élevée. Par chauffage dans un creuset de platine, à la température du chalumeau, il fournit un résidu fusible blanc, présentant une phosphorescence marquée. Sa décomposition pourrait être représentée par l'équation suivante :



Un mode opératoire identique à celui de FORSTER est mis en œuvre par LETTS (9), en 1870. Le sel obtenu est le pentahydrate.

(8) FORSTER. *Pogg. Ann.*, t. 133, p. 103 ; 1868.

(9) LETTS. *J. Chem. Soc.*, t. 23, p. 428 ; 1870.

Par chauffage à 100°, il perd quatre molécules d'eau ; porté à 200°, il en retient encore 0,5 molécule qu'il est impossible d'éliminer sans entraîner la décomposition du sel,

En 1875, KERN (10) le prépare aussi par le même procédé, mais il préfère l'alcool méthylique à l'alcool éthylique comme moyen de précipitation de l'hyposulfite. Pour cet auteur, l'équation suivante représente la décomposition du sel à température élevée :



Les expériences de MOURELO (11), en 1898, ont également pour objet ce dernier point ; elles lui permettent de conclure que, sous l'influence de la chaleur le sel subit une décomposition analogue à celle précédemment formulée par FORSTER.

La même année, AUTENRIETH et WINDAUS (12) signalent à nouveau l'existence du pentahydrate et la facilité avec laquelle il perd quatre molécules d'eau à 100°. Par contre ces auteurs considèrent que ce sel ne peut être porté à une température supérieure à 120° sans subir une altération partielle.

Divers chimistes ont déterminé la solubilité de l'hyposulfite de strontium dans l'eau ; d'après :

AUTENRIETH et WINDAUS..... une partie du sel est soluble dans 3,7 parties d'eau à la température de 18-20°.

POLONOVSKI (13)..... à 10°, une partie du sel est soluble dans 3,7 parties d'eau.

PORTILLO (14), en 1929, établit la courbe de solubilité du sel pour des températures allant de 0° à 40°, et donne les indications suivantes :

|                            |      |       |       |       |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|
| Températures .....         | 0°   | 12°8  | 27°5  | 40°   |
| Gr. % en sel anhydre ..... | 8,78 | 13,82 | 21,10 | 26,80 |

Au cours de ce travail, cet auteur indique que le pentahydrate abandonne déjà dès la température ordinaire quatre molécules d'eau, et qu'il est impossible d'éliminer la dernière molécule sans provoquer la décomposition du sel.

(10) KERN. *Chem. News.*, t. 32, p. 137 ; 1875.

(11) MOURELO. *C. R.* t. 126, p. 420 ; 1898.

(12) AUTENRIETH et WINDAUS. *Z. Anal. Ch.*, t. 37, p. 294 ; 1898.

(13) POLONOVSKI. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 31, p. 807 ; 1922.

(14) PORTILLO. *An. Espana*, t. 27, p. 245 ; 1929.

L'étude cristallographique de l'hyposulfite de strontium a été effectuée par HERSCHELL (4), MARIGNAC (15), FOCK et KLUSS (16). La forme cristalline appartient au système rhomboédrique.

Sa densité a été déterminée par CLARKE et RICHARDSON (17) en 1877, et récemment par PORTILLO. Les résultats numériques trouvés sont les suivants :

|                            |       |                           |
|----------------------------|-------|---------------------------|
| Sel à 5 (OH <sup>2</sup> ) | ..... | 2,156 à 2,1991 à 17° (17) |
| Sel à 5 (OH <sup>2</sup> ) | ..... | 2,202 à 25°4 (14)         |
| Sel à 1 (OH <sup>2</sup> ) | ..... | 2,916 à 25°4 (14)         |

La documentation précédente fait apparaître de nombreuses indéterminations et contradictions, tant en ce qui concerne la préparation du sel et la stabilité de ses hydrates que la décomposition de ce corps sous l'influence de la chaleur. Nous nous sommes efforcé, au cours de notre travail, d'apporter quelques précisions sur ces différents points.

(15) MARIGNAC. *Mem. Soc. Phys.*, t. 14, p. 224 ; 1855.

(16) FOCK et KLUSS. *Ber.*, t. 22, p. 3310 ; 1899.

(17) CLARKE et RICHARDSON. *Am. J. Sci.* (3), t. 14, p. 283 ; 1877.

## Étude critique des méthodes de préparation de l'hyposulfite de strontium.

---

Les procédés de préparation, indiqués par les auteurs, se rapportent, comme dans le cas de l'hyposulfite de calcium, à deux groupes principaux :

1° Action d'un courant d'anhydride sulfureux sur une solution aqueuse de polysulfures de strontium jusqu'à décoloration, puis évaporation de la liqueur obtenue.

2° Double décomposition entre une solution d'hyposulfite de sodium et une solution d'un sel de strontium : chlorure ou azotate.

La première méthode, la plus ancienne, a été utilisée par HERSHELL, mais la publication de ce savant ne donne pas de détails sur la technique opératoire permettant d'aboutir à un bon rendement. On constate qu'il en est de même pour le deuxième mode de préparation.

Nous avons donc repris cette étude et essayé de déterminer les conditions optima de préparation d'un sel pur.

### **I. -- Préparation de l'hyposulfite de strontium par action de l'anhydride sulfureux sur une solution de polysulfure de strontium.**

La préparation de l'hyposulfite de strontium par ce procédé se scinde en deux phases :

1° Obtention d'une solution de polysulfure ;

2° Traitement de celle-ci par l'anhydride sulfureux.

Les matières premières mises en œuvre sont les suivantes :

soufre sublimé lavé, strontiane hydratée (\*) et anhydre sulfureux pur.

#### A. — PRÉPARATION DES SOLUTIONS DE POLYSULFURE.

On introduit dans un ballon d'un litre des quantités déterminées de strontiane hydratée, de soufre et d'eau. On porte ensuite le tout à l'ébullition au bain de sable, après avoir surmonté le ballon d'un réfrigérant ascendant. Après un temps suffisant pour obtenir une dissolution à son maximum de saturation, ce qui est réalisé en une demi-heure environ, on laisse refroidir et on filtre sur un büchner. La solution aqueuse est colorée en jaune et donne la réaction des polysulfures.

Quant à l'insoluble, il est constitué par du soufre employé en excès, et accompagné parfois d'une quantité plus ou moins grande de sulfite de strontium qui peut prendre naissance dans certaines conditions, au cours de l'opération.

Des essais ont été effectués en faisant varier les proportions de soufre et de strontiane, la quantité d'eau mise en œuvre restant la même dans toutes les expériences. Après filtration, on a dosé dans chaque liqueur le strontium à l'état de sulfate, et les composés sulfurés (polysulfures et hyposulfites), en utilisant les méthodes iodométriques classiques. Le résidu insoluble, lavé, puis séché dans le vide, a été également analysé, ce qui nous a permis de connaître la teneur de ce dernier en soufre et, le cas échéant, en sulfite de strontium.

Les tableaux suivants résument les résultats analytiques obtenus.

TABLEAU I.

| Désignation<br>des<br>essais | Poids<br>des matières premières<br>utilisées<br>en gr. | Poids du résidu<br>insoluble<br>et sec<br>en gr. | Poids<br>de la<br>solution<br>en gr. | Densité<br>de la<br>solution<br>à 18° |
|------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| A. { S .....                 | 40                                                     |                                                  |                                      |                                       |
| { Strontiane hydratée .....  | 40                                                     | 21,70 S                                          | 546                                  | 1.042                                 |
| soit 12,67 de Sr             |                                                        |                                                  |                                      |                                       |
| { Eau .....                  | 500                                                    |                                                  |                                      |                                       |

\* La strontiane utilisée se présente en cristaux transparents, exempts de métaux étrangers, et ne contient que des traces de  $\text{CO}_3\text{Sr}$ . Le dosage du strontium, effectué sous forme de  $\text{SO}_4\text{Sr}$ , indique que le produit employé possède 31,67 % de Sr et 62,51 % d'eau, c'est-à-dire qu'il répond sensiblement à la formule :  $(\text{OH})^2\text{Sr} \cdot 8,6$ .

| Dési-<br>gnation<br>des<br>essais | Poids<br>des matières premières<br>utilisées<br>en gr.                                                                         | Poids de résidu<br>insoluble<br>et sec<br>en gr. | Poids<br>de la<br>solution<br>en gr. | Densité<br>de la<br>solution<br>à 18°<br>en gr. |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|
| B.                                | <div> <div>S ..... 40</div> <div>Strontiane hydratée ... 80</div> <div>soit 25,34 de Sr</div> <div>Eau ..... 500</div> </div>  | 3,75 S                                           | 601                                  | 1,090                                           |
| C.                                | <div> <div>S ..... 60</div> <div>Strontiane hydratée ... 120</div> <div>soit 38,00 de Sr</div> <div>Eau ..... 500</div> </div> | 4,90 S                                           | 663                                  | 1,130                                           |
| D.                                | <div> <div>S ..... 75</div> <div>Strontiane hydratée ... 150</div> <div>soit 47,51 de Sr</div> <div>Eau ..... 500</div> </div> | 33,90 { S.... 10,40<br>SO <sup>3</sup> Sr 23,50  | 664                                  | 1,125                                           |

L'examen de ce tableau montre que, dans le dernier essai, il y a présence d'une proportion notable de sulfite de strontium dans le précipité. Cette formation doit être attribuée à la mise en œuvre d'une quantité trop élevée de strontiane, qui a pu s'insolubiliser au cours de la préparation. En effet, nous avons constaté qu'il n'est pas indifférent de porter à l'ébullition un mélange de soufre, de strontiane et d'eau, ou d'ajouter le soufre en pâte à une solution bouillante de strontiane.

Avec le premier mode opératoire, toutes choses égales par ailleurs, le résidu renferme une quantité de sulfite d'autant plus élevée que le poids de base initial est plus grand, alors qu'en suivant le deuxième cette formation n'a pas lieu.

L'analyse des solutions ainsi préparées permet d'établir, pour chacun des essais effectués, leur composition, et de calculer la répartition du soufre et du strontium sous leurs diverses combinaisons (sulfure et hyposulfite), ainsi que l'indique le tableau ci-après :

TABLEAU II.

| Dési-<br>gnation<br>des<br>essais | Soufre total<br>dissous<br>et sa répartition                                      | Strontium total<br>dissous<br>et sa répartition              | Composition<br>centésimale<br>de la solution                                    |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| A. 18,30                          | <div> <div>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Sr 3,37</div> <div>SrSr.. 14,93</div> </div> | 12,67 { S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr 4,60<br>SrSr 8,07   | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr, 5 (OH <sup>2</sup> ) 2,78<br>SrSr ..... 4,21  |
| B. 36,22                          | <div> <div>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Sr 6,17</div> <div>SrSr 30,05</div> </div>   | 25,47 { S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr 8,43<br>SrSr 17,04  | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr, 5 (OH <sup>2</sup> ) 4,65<br>SrSr ..... 7,83  |
| C. 55,10                          | <div> <div>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Sr 9,18</div> <div>SrSr 45,92</div> </div>   | 38,00 { S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr 12,55<br>SrSr 25,45 | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr, 5 (OH <sup>2</sup> ) 6,26<br>SrSr ..... 10,76 |
| D. 60,41                          | <div> <div>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Sr 3,29</div> <div>SrSr 57,12</div> </div>   | 35,23 { S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr 4,49<br>SrSr 30,74  | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr, 5 (OH <sup>2</sup> ) 2,24<br>SrSr ..... 13,23 |

On peut dès lors, à l'aide de ces résultats, calculer les rapports entre les éléments trouvés en solution, ainsi que les rendements en fonction des poids de soufre et de strontium mis en œuvre.

L'ensemble de ces déterminations est consigné ci-après :

TABLEAU III.

| Désignation<br>des essais | Rendement % |            | Rapports atomiques |                         |                                       |                                       |
|---------------------------|-------------|------------|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                           | S dissous   | Sr dissous | S dissous          | S du S <sup>p</sup> Sr  | S du S <sup>n</sup> Sr                | S du S <sup>n</sup> Sr                |
|                           | S initial   | Sr initial | Sr dissous         | Sr du S <sup>n</sup> Sr | S du S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr | S du S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr |
| A.                        | 45,7        | 100        | 3,96               | 5,13                    | 4,43                                  |                                       |
| B.                        | 90,3        | 100        | 3,89               | 4,84                    | 4,87                                  |                                       |
| C.                        | 91,8        | 100        | 3,96               | 5,00                    | 4,93                                  |                                       |
| D.                        | 80,5        | 74,1       | 4,70               | 5,07                    | 17,36                                 | 12,75                                 |

Théorie pour l'équation :

- (1)  $3 \text{ OSr} + 12 \text{ S} = \text{S}^2\text{O}^3\text{Sr} + 2 \text{ S}^5\text{Sr}$  4,00 5,00 5,00
- (2)  $3 \text{ OSr} + 11 \text{ S} = \text{S}^2\text{O}^3\text{Sr} + 5 \text{ S}^5\text{Sr}$  5,00 5,00 10,00

Il ressort de l'examen de ces rapports que, pour obtenir une solution aqueuse dont la teneur en poysulfure soit aussi élevée que possible, tout en ayant un bon rendement, il y a lieu de se placer dans les conditions réalisées dans l'expérience C. De plus, il est établi que, dans tous les cas où la concentration de la solution initiale en strontiane hydratée est égale ou inférieure à 24 gr. pour 100 gr. d'eau, la réaction du soufre sur cette base en solution aqueuse à l'ébullition s'effectue avec production de pentasulfure et d'hyposulfite de strontium, selon l'équation suivante :



Pour des solutions d'un titre supérieur en strontiane, on constate la formation d'un précipité d'une certaine quantité de sulfite, liée à une diminution correspondante d'hyposulfite de strontium. Cette réaction secondaire du soufre sur la strontiane peut être représentée ainsi :



Les chiffres trouvés expérimentalement, dans ce cas, concordent assez exactement avec une formule déduite de la superpo-

sition des équations I et II, avec prédominance marquée de la deuxième.

En résumé, nous avons établi que, pour préparer une solution concentrée en polysulfures de strontium avec un rendement satisfaisant, il est nécessaire de se placer dans les limites de solubilité de la strontiane dans l'eau, à une température voisine de l'ébullition, à laquelle on ajoute le soufre à l'état de bouillie épaisse. Les meilleures conditions semblent réalisées lorsqu'on met en œuvre une partie de strontiane hydratée pour 0,5 partie de soufre et quatre parties d'eau bouillante.

#### B. — TRAITEMENT DE LA SOLUTION POLYSULFURÉE PAR L'ANHYDRIDE SULFUREUX

Les essais poursuivis dans ce chapitre ont pour but de déterminer les conditions de température les plus favorables à la transformation du polysulfure de strontium en solution sous l'action du gaz sulfureux.

A cet effet, les liqueurs de polysulfure obtenues précédemment sont traitées, avec agitation mécanique, par un courant continu d'anhydride sulfureux dont on règle le débit de telle façon que tout le gaz soit absorbé. La liqueur s'échauffe et est maintenue à la température choisie. On observe dès le début l'apparition d'un abondant précipité de soufre, et l'on fait passer le gaz jusqu'à complète décoloration de la solution. Le terme de la réaction est assez difficile à saisir, et il est toujours nécessaire de laisser reposer le mélange et d'interrompre le courant gazeux vers la fin de l'opération, afin d'éviter une légère décomposition de l'hyposulfite formé sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux.

Après refroidissement, on jette le tout sur un bûchner. On sépare ainsi une solution qui contient de l'hyposulfite de strontium et un précipité constitué par du soufre et du sulfite de strontium, dont la proportion est surtout importante lorsque la température de la solution, au cours de l'expérience, est supérieure à 50°.

La liqueur obtenue est concentrée au bain-marie à 45° jusqu'à évaporation d'un poids voisin des trois quarts de celui mis en œuvre, puis abandonnée au refroidissement. On isole, après

douze heures, des cristaux d'hyposulfite de strontium, que l'on sèche rapidement par essorage, puis par séjour d'une heure environ à la température du laboratoire.

Les quantités de matières mises en œuvre, la température et la durée des essais effectués au cours de ce deuxième temps de la préparation sur les solutions de polysulfure de strontium réalisées précédemment, sont rassemblées dans le tableau IV, ainsi que les résultats numériques dérivant des transformations intervenues (poids de liqueur finale, de précipité).

TABLEAU IV.

| Solution       | Tempé-<br>rature | Poids<br>de la<br>solution | Densité<br>de la<br>solution<br>poly-<br>sulfurée | Durée | Poids<br>de $\text{SO}_2$<br>absorbé | Poids<br>du<br>précipité<br>formé | Poids<br>final | Densité<br>finale |
|----------------|------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|-------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|
|                |                  | gr.                        |                                                   | h. m. | gr.                                  | gr.                               | gr.            | gr.               |
| A <sub>1</sub> | 50°              | 546                        | 1.042                                             | 0,30  | 8,50                                 | 23,50                             | 533            | 1.050             |
| A <sub>2</sub> | 25°              | 546                        | 1.042                                             | 0,30  | 9,00                                 | 23,70                             | 530            | 1.030             |
| E <sub>1</sub> | 70°              | 601                        | 1.090                                             | 1,30  | 15,00                                | 53,00                             | 555            | 1.040             |
| E <sub>2</sub> | 60°              | 601                        | 1.090                                             | 1,30  | 15,00                                | 50,50                             | 550            | 1.042             |
| C <sub>1</sub> | 40°              | 663                        | 1.130                                             | 2,45  | 23,00                                | 68,00                             | 614            | 1.085             |
| C <sub>2</sub> | 40°              | 663                        | 1.130                                             | 1,30  | 23,50                                | 69,10                             | 612            | 1.083             |
| D.             | 50°              | 664                        | 1.125                                             | 1,30  | 27,00                                | 75,00                             | 610            | 1.080             |

Une analyse qualitative des liqueurs finales et des précipités isolés a montré que les premières étaient constituées par des solutions aqueuses d'hyposulfite de strontium pur, et que les seconds renfermaient du soufre souillé d'une proportion plus ou moins élevée du sulfite de strontium. Des déterminations quantitatives ont permis de calculer les quantités respectives des corps caractérisés, ainsi que le résume le tableau V.

TABLEAU V.

| Désignation    | Poids de<br>$\text{S}^2\text{O}^-\text{Sr}, 5(\text{OH}^2)$<br>en solution | Composition<br>centésimale<br>de la solution | $\text{S}^2\text{O}^-\text{Sr}, 5(\text{OH}^2)$<br>cristallisé<br>recueilli | Précipité |                                   |                |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------|----------------|
|                | gr.                                                                        |                                              | gr.                                                                         | gr.       |                                   | gr.            |
| A <sub>1</sub> | 27,70                                                                      | 5,19                                         | 24                                                                          | 23,50     | } S.....<br>SO <sup>3</sup> Sr... | 15,27<br>8,23  |
| A <sub>2</sub> | 27,00                                                                      | 5,09                                         | 24                                                                          | 23,70     |                                   | 15,09<br>8,61  |
| B <sub>1</sub> | 42,40                                                                      | 7,06                                         | 38                                                                          | 53,00     | } S.....<br>SO <sup>3</sup> Sr... | 28,08<br>23,90 |
| B <sub>2</sub> | 46,25                                                                      | 8,40                                         | 41                                                                          | 50,50     |                                   | 28,76<br>21,74 |

| Désignation    | Poids de<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr,5(OH <sup>2</sup> )<br>en solution | Composition<br>centésimale<br>de la solution | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr,5(OH <sup>2</sup> )<br>cristallisé<br>recueilli |       | Précipité                                                                                                              |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                | gr.                                                                             |                                              | gr.                                                                              |       | gr.                                                                                                                    |
| C <sub>1</sub> | 82,20                                                                           | 13,39                                        | 74                                                                               | 68,00 | $\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots\dots 42,93 \\ \text{SO}^3\text{Sr} \dots\dots 25,07 \end{array} \right.$ |
| C <sub>2</sub> | 81,10                                                                           | 13,25                                        | 72                                                                               | 69,10 | $\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots\dots 43,43 \\ \text{SO}^3\text{Sr} \dots\dots 25,67 \end{array} \right.$ |
| D              | 74,10                                                                           | 12,14                                        | 70                                                                               | 75,00 | $\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots\dots 51,10 \\ \text{SO}^3\text{Sr} \dots\dots 23,90 \end{array} \right.$ |

Les cristaux recueillis dans les différents cas sont formés d'hyposulfite de strontium cristallisé pur. Ils sont exempts de sulfite et de sulfure de strontium, ainsi que de soufre libre.

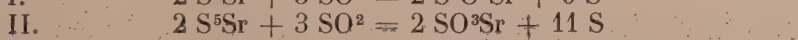
Dans l'action de l'anhydride sulfureux sur les polysulfures de strontium en solution, il est donc établi, par l'examen du tableau précédent, que :

1° dans tous les cas, la production de l'hyposulfite de strontium est accompagnée de la constitution d'un précipité de sulfite de strontium et de soufre libre ;

2° la quantité de sulfite de strontium qui prend naissance est nettement plus importante lorsque la température de la solution traitée est égale ou supérieure à 50°, l'optimum de préparation de l'hyposulfite de strontium se rapprochant de 40° ;

3° la proportion de sulfite de strontium trouvée ne semble que très peu influencée, soit par la concentration de la liqueur polysulfurée, soit par la diminution de vitesse du courant gazeux (expérience C<sub>2</sub>).

Les réactions, qui s'accomplissent à partir du pentasulfure de strontium et de l'anhydride sulfureux au sein de l'eau, apparaissent comme résultat de la superposition des deux équations suivantes :



L'ensemble du phénomène peut être finalement représenté, lors d'une opération bien conduite à une température ne dépassant pas 40°, comme c'est le cas des essais C<sub>1</sub> & C<sub>2</sub> par la formule :



ainsi que permettent de l'établir les résultats numériques obtenus dans nos diverses expériences concernant la préparation des

TABLEAU VI.

| Désignation<br>des<br>essais                                                                           | Préparation<br>de la solution<br>polysulfurée |      |                          | Traitement par SO <sub>2</sub>                               |      |                                        |                                        |                                                                                             |  | Poids de<br>S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr,5(OH <sub>2</sub> ) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                        | S dissous                                     |      | Sr dissous<br>Sr initial | S du S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr + S du SO <sub>2</sub> |      | Sr du S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr |                                        | Sr de S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr,5(OH <sub>2</sub> ) |  |                                                                  |
|                                                                                                        | S initial                                     |      |                          | S du S <sup>n</sup> Sr + S du SO <sub>2</sub>                | %    | Sr de S <sup>n</sup> Sr                | Sr de S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr | Poids de                                                                                    |  |                                                                  |
| gr.                                                                                                    |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        | gr.                                                                                         |  | gr.                                                              |
| <b>A</b>                                                                                               |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 40 soufre.                                                                                             | 45,7                                          | 100  |                          | 22,4                                                         |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 40 strontiane.                                                                                         |                                               |      |                          |                                                              | 46,7 | 53,4                                   |                                        | 27,7                                                                                        |  | 24                                                               |
| 500 eau.                                                                                               | —                                             | —    |                          | 21,5                                                         | 44,4 | 55,6                                   |                                        | 27                                                                                          |  | 24                                                               |
| <b>B</b>                                                                                               |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 40 soufre.                                                                                             | 90,3                                          | 100  |                          | 20,4                                                         | 25,7 | 73,2                                   |                                        | 42,4                                                                                        |  | 38                                                               |
| 80 strontiane.                                                                                         | —                                             | —    |                          | 21,8                                                         | 32,5 | 66,6                                   |                                        | 46,25                                                                                       |  | 44                                                               |
| 500 eau.                                                                                               |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| <b>C</b>                                                                                               |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 60 soufre.                                                                                             | 91,8                                          | 100  |                          | 23,8                                                         | 48,2 | 51,3                                   |                                        | 82,2                                                                                        |  | 74                                                               |
| 120 strontiane.                                                                                        |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 500 eau.                                                                                               | —                                             | —    |                          | 23,7                                                         | 46,9 | 52,6                                   |                                        | 81,1                                                                                        |  | 72                                                               |
| <b>D</b>                                                                                               |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 75 soufre.                                                                                             |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 150 strontiane.                                                                                        | 80,5                                          | 74,4 |                          | 25,07                                                        | 59,2 | 40,7                                   |                                        | 74,4                                                                                        |  | 70                                                               |
| 500 eau.                                                                                               |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| Théorie pour l'équation (3) :                                                                          |                                               |      |                          |                                                              |      |                                        |                                        |                                                                                             |  |                                                                  |
| 2 S <sup>5</sup> Sr + 3 SO <sub>2</sub> = S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Sr + SO <sup>3</sup> Sr + 10 S |                                               |      |                          | 23,07                                                        | 50   |                                        |                                        |                                                                                             |  | 50                                                               |

solutions polysulfurées et le traitement de celles-ci par l'anhydride sulfureux (tableau VI).

L'étude systématique faisant l'objet de ce chapitre nous a permis de fixer les conditions conduisant à l'obtention de l'hyposulfite de strontium avec le meilleur rendement (exp. C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>), et de préciser les réactions qui expliquent la formation de ce sel :

a) Préparation d'une solution aqueuse riche en polysulfures, par action à l'ébullition d'une partie de strontiane hydratée dissoute dans quatre parties d'eau avec 0,5 partie de soufre.

b) Traitement par l'anhydride sulfureux de la liqueur de polysulfures convenablement agitée à une température inférieure à 50°, le débit gazeux étant réglé de façon à n'avoir aucune perte en hydrogène sulfuré.

c) Les équations susceptibles de représenter les réactions essentielles donnant naissance, ainsi qu'il est dit, à l'hyposulfite de strontium, sont les suivantes :



Dans le cas de l'hyposulfite de calcium, la deuxième phase de l'opération s'effectuait d'une façon quelque peu différente, sans qu'il y ait formation de sulfite.

d) L'hyposulfite de strontium pentahydraté ainsi obtenu est rigoureusement pur. Le poids du sel préparé correspond à environ une fois et demie la quantité initiale de soufre.

## **II. — Préparation de l'hyposulfite de strontium par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de strontium.**

La préparation décrite par FORSTER (8), et basée sur la double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de strontium, est donnée ci-après :

« On dissout, d'une part 49 gr. 6 d'hyposulfite de sodium cristallisé, et d'autre part 31 gr. 7 de chlorure de strontium anhydre. On mélange les deux solutions, et on additionne le

« tout de deux fois son volume d'alcool. L'hyposulfite de strontium se sépare alors en petits cristaux brillants, qui se rassemblent après douze heures dans le fond du récipient. On filtre, et on sèche à douce chaleur ».

KERN (10) utilise une technique analogue dans laquelle l'alcool méthylique est substitué à l'alcool éthylique.

Nous avons, tout d'abord, employé le premier mode opératoire tel qu'il est indiqué par son auteur, en précisant cependant les proportions d'eau nécessaires à la dissolution des deux sels à mettre en œuvre pour la double décomposition, et en cherchant à reproduire aussi exactement que possible les conditions mentionnées plus haut.

### PROCÉDÉ FORSTER

On a préparé, tout d'abord, la solution de 49 gr. 6 (soit  $1/5$  molécule) d'hyposulfite de sodium dans 50 gr. d'eau distillée bouillie puis celle de 53 gr. 3 de chlorure de strontium hexahydraté (correspondant à 31 gr. 7 de sel anhydre) dans 100 gr. d'eau. Le mélange des deux liqueurs ayant été effectué, le tout a été additionné de 200 cmc. d'alcool éthylique à 95°, et abandonné au repos pendant une douzaines d'heures.

Le précipité formé est constitué par une poudre blanche microcristalline, qui est parfaitement rassemblée au fond du vase dans lequel l'opération a été faite. Par essoration sur filtre Büchner à la température de 20°, on sépare :

|                       |                                                            |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|
| Eaux-mères .....      | 315 gr.                                                    |
| Cristaux humides..... | 61 gr., correspondant à 56 gr.<br>cristaux séchés à l'air. |

Les cristaux ainsi isolés renferment une proportion notable de chlorure de sodium ; ils répondent à la composition suivante :

|                                                              |        |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| $\text{Sr}^2\text{O}^3\text{Sr}$ , 5 ( $\text{OH}^2$ ) ..... | 89,7 % |
| $\text{ClNa}$ .....                                          | 10,3 % |

La quantité restant encore dans les eaux-mères est de 9 gr. 40, soit 15,7 % du chiffre théorique.

L'hyposulfite de strontium ainsi obtenu est fortement souillé de chlorure de sodium, par suite de l'insolubilité de ce dernier

dans le mélange hydroalcoolique. L'augmentation des proportions d'eau donne bien un produit dont la teneur en chlorure de sodium est plus faible, par contre le rendement en hyposulfite de strontium est considérablement abaissé. Il est indispensable, dans tous les cas, de le purifier par dissolution dans l'eau et cristallisation.

### PROCÉDÉ KERN

La modification apportée par KERN consiste à remplacer l'alcool méthylique par l'alcool éthylique.

L'expérience précédente a donc été répétée en utilisant 200 cmc. d'alcool méthylique, toutes choses égales par ailleurs.

Les résultats de l'essai sont les suivants :

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| Eaux-mères.....       | 310 gr.   |
| Cristaux humides..... | 47 gr. 50 |
| Cristaux secs.....    | 40 gr. 60 |

Le sel ainsi préparé n'est pas pur, mais il ne contient que 2,84 % de chlorure de sodium. Quant aux eaux-mères elles renferment 15 gr. 45 d'hyposulfite de strontium, soit 25,5 % de la quantité théoriquement formée.

L'emploi de l'alcool méthylique, au lieu d'alcool éthylique, permet d'isoler un sel nettement plus pur, la solubilité du chlorure de sodium dans ce milieu étant plus élevée, mais, par contre, conduit à un rendement plus faible en hyposulfite.

Les deux procédés, rappelés ci-dessus ont l'inconvénient d'exiger des quantités importantes d'alcool, soit méthylique, soit éthylique, pour provoquer l'insolubilisation plus ou moins complète de l'hyposulfite de strontium, tout en fournissant un produit souillé d'une proportion assez notable de chlorure de sodium, dont la présence nécessite une purification.

Ces observations nous ont conduit à chercher à mettre au point un mode de préparation direct par double décomposition en milieu aqueux, sans intervention d'alcool. Pour cela, nous avons commencé par étudier la solubilité dans l'eau du système :

chlorure de sodium — hyposulfite de strontium

ou, d'une façon plus exacte, du système :



en appliquant la méthode utilisée par ETARD (18).

Si l'on suppose arbitrairement que la décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de strontium est totale, on ne doit avoir finalement en solution que de l'hyposulfite de strontium et du chlorure de sodium. Aussi avons-nous effectué l'analyse des solutions aqueuses saturées obtenues à diverses températures, en présence d'un excès de ces deux derniers sels. Les résultats acquis nous ont permis d'établir la courbe de solubilité des sels mis en œuvre.

A cet effet, les quantités suivantes de sels et d'eau ont été placées dans un flacon bouché à l'émeri :

|                                                     |        |
|-----------------------------------------------------|--------|
| Hyposulfite de strontium, 5 (OH <sup>2</sup> )..... | 80 gr. |
| Chlorure de sodium .....                            | 50 gr. |
| Eau distillée .....                                 | 40 gr. |

L'agitation de la masse est poursuivie mécaniquement jusqu'à saturation de la solution surnageante. Puis, à l'aide d'une pipette filtrante, on effectue, après avoir noté la température du mélange, une prise d'essai qui est pesée. On y dose alors les ions S<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et Cl, qui sont exprimés, le premier, en hyposulfite de strontium monohydraté, le second, en chlorure de sodium. En outre, on détermine le poids du résidu sec après dessiccation dans le vide sulfurique. Celui-ci correspond à la totalité des sels en solution, et il doit être constitué, si la double décomposition est complète, par un mélange de chlorure de sodium et d'hyposulfite de strontium à l'état de sel monohydraté, qui est la forme stable dans le vide, ainsi que nous l'établirons ultérieurement.

En répétant systématiquement ces opérations à diverses températures, on obtient une série de résultats analytiques qui permettent de tracer les courbes correspondantes, et de comparer, dans chaque cas, la somme des sels dosés volumétriquement, ainsi qu'il est dit plus haut, et le poids du résidu d'évaporation équivalant à la même prise d'essai.

Le tableau VII rassemble les déterminations effectuées entre + 9° et + 47°, température au-dessus de laquelle l'hyposulfite

(18) ETARD *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 2, p. 503 ; 1894.

de strontium subit un changement d'état d'hydratation, accompagné d'une légère décomposition.

TABLEAU VII.

| Températures | Dosages                                                                     |                                              |                                                                                           | Poids de résidu<br>d'évaporation<br>dans le vide<br>de 100 gr.<br>de solution |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
|              | $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, \text{OH}^2$<br>dans 100 gr.<br>de solution | $\text{ClNa}$<br>dans 100 gr.<br>de solution | $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, \text{OH}^2 + \text{ClNa}$<br>dans 100 gr.<br>de solution |                                                                               |
|              | gr.                                                                         | gr.                                          | gr.                                                                                       | gr.                                                                           |
| 9°           | 5,92                                                                        | 24,10                                        | 30,02                                                                                     | 30,25                                                                         |
| 16°          | 6,30                                                                        | 23,95                                        | 30,25                                                                                     | 30,60                                                                         |
| 22°          | 7,10                                                                        | 23,50                                        | 30,60                                                                                     | 31,50                                                                         |
| 27°5         | 8,35                                                                        | 23,20                                        | 31,55                                                                                     | 32,00                                                                         |
| 32°          | 8,95                                                                        | 23,15                                        | 32,10                                                                                     | 32,50                                                                         |
| 34°          | 9,45                                                                        | 23,10                                        | 32,55                                                                                     | 32,95                                                                         |
| 42°          | 11,24                                                                       | 22,43                                        | 33,67                                                                                     | 34,00                                                                         |
| 47°          | 12,30                                                                       | 22,10                                        | 34,40                                                                                     | 34,77                                                                         |

Les graphiques représentant les solubilités totales trouvées expérimentalement d'une part, et calculées, d'autre part, en supposant seulement l'existence en solution d'hyposulfite de strontium et de chlorure de sodium, sont tracés ci-après. Ils sont sensiblement superposables, et l'on est en droit d'admettre que la double décomposition s'effectue d'une façon complète, sans qu'il y ait formation de sels doubles ou de cristaux mixtes (V. fig. 1, page suivante).

L'examen de ces courbes montre que, dans les limites de températures étudiées, la solubilité de l'hyposulfite de strontium augmente avec la température, tandis que celle du chlorure de sodium diminue. En outre, la comparaison des solubilités dans l'eau de l'hyposulfite de strontium, en présence de chlorure de sodium ou non, permet de constater, ainsi que nous l'établirons plus loin, l'importance considérable de ce dernier sel sur l'abaissement de la solubilité de l'hyposulfite de strontium.

Ces deux faits essentiels peuvent servir de base à un mode de préparation rationnel de l'hyposulfite de strontium. En effet, prenant à titre d'exemple la solution saturée à 42° des sels en présence, les déterminations précédentes établissent que cette dernière renferme, pour 100 gr., 22 gr. 43 de chlorure de sodium et 14 gr. 96 d'hyposulfite de strontium pentahydraté (correspondant à 11 gr. 24 de sel monohydraté). Abandonnée au refroidissement vers 15°, la totalité du chlorure de sodium devrait

rester dissoute, et l'hyposulfite de strontium cristalliser presque pur.

En réalité, un essai effectué dans ces conditions sur 500 gr. de solution saturée à 42° nous a donné, après cristallisation à 16° et

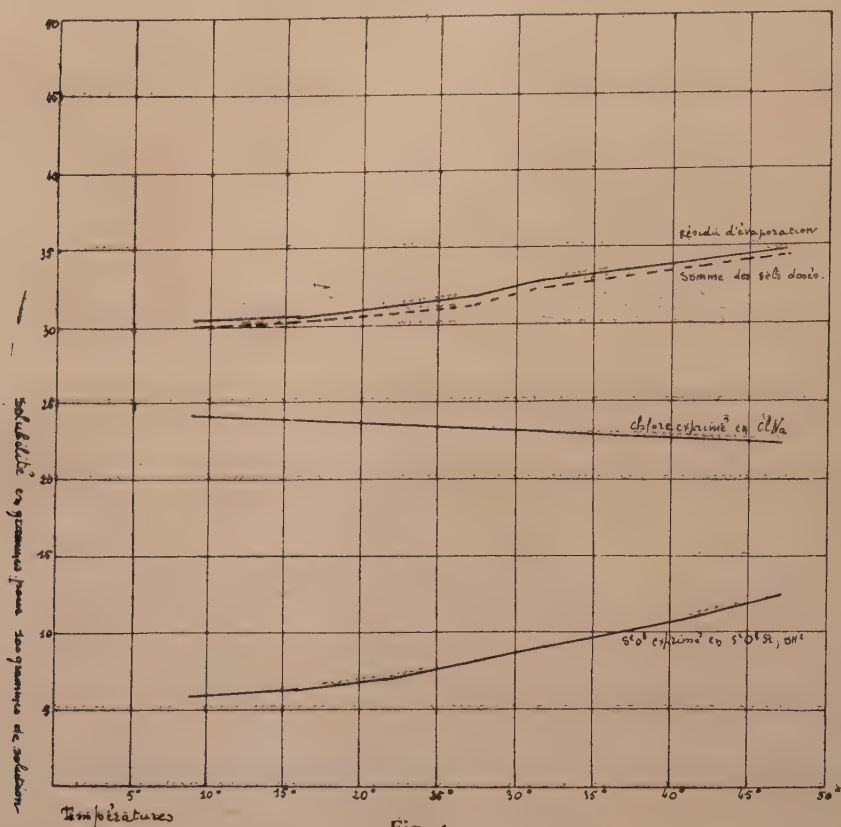


Fig. 1.

essorage, 29 gr. 4 de cristaux secs et 470 gr. d'eaux-mères ayant respectivement les compositions suivantes :

Analyse des cristaux :

Rapports :

d'où :

|                                     |                      |      |                               |         |
|-------------------------------------|----------------------|------|-------------------------------|---------|
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 35,25 %, soit 0 mol. | 3147 | $\frac{S^{2}O^{3}}{Sr}$       | = 1,005 |
| Sr.....                             | 27,34 %, — 0 at.     | 3125 | $\frac{Cl}{Na}$               | = 0,99  |
| Cl.....                             | 5,91 %, — 0 at.      | 166  | $\frac{OH^{2}}{S^{2}O^{3}Sr}$ | = 4,88  |
| Na.....                             | 3,84 %, — 0 at.      | 167  |                               |         |
| OH <sup>2</sup> (par diff.),        | 27,66 %, — 1 mol.    | 537  |                               |         |

correspondant par conséquent à :

|                                                        |         |
|--------------------------------------------------------|---------|
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2)$ ..... | 90,25 % |
| $\text{ClNa}$ .....                                    | 9,75 %  |

*Analyse des eaux-mères :*

|                                                        |                                                                 |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2)$ ..... | 9,45 %, soit 7,10 $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr} (\text{OH}^2)$ |
| $\text{ClNa}$ .....                                    | 22,66 %                                                         |

La teneur des eaux-mères, exprimée en hyposulfite de strontium et chlorure de sodium, se différencie légèrement de celle trouvée lors de nos déterminations antérieures. Ce fait doit être attribué à ce que, n'étant plus dans ce système en présence d'un excès suffisant de chlorure de sodium à la température ordinaire, il en est résulté un nouvel équilibre de solubilité caractérisé par une augmentation de la quantité d'hyposulfite de strontium en solution, liée à une diminution de la proportion de chlorure de sodium.

L'analyse des cristaux recueillis montre qu'il s'agit d'un mélange constitué par de l'hyposulfite de strontium souillé d'un peu de chlorure de sodium. En outre, nous avons vérifié que ce produit salin, essoré sur bûchner et lavé sur filtre à la température ordinaire avec son poids d'une solution saturée vers 20° d'hyposulfite de strontium, utilisée en cinq fois, conduit à une élimination sensiblement totale du chlorure de sodium qu'il contient. En effet, le sel ainsi traité et séché à l'air possède la composition ci-après :

|                                                        |        |
|--------------------------------------------------------|--------|
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2)$ ..... | 99,9 % |
| $\text{ClNa}$ .....                                    | 0,09 % |

Ces observations établissent que, même en l'absence d'un excès suffisant de chlorure de sodium par rapport à l'hyposulfite de strontium, ce dernier sel peut être obtenu à l'état de pureté.

Nous ajouterons que des constatations analogues ont été faites lors de l'agitation de mélanges en proportion variable de chlorure de sodium et d'hyposulfite de strontium avec des quantités d'eau nettement insuffisantes pour dissoudre la totalité de ce dernier sel.

On peut donc conclure que ce procédé permet d'isoler l'hyposulfite de strontium pur, exempt de sel double ou de cristaux mixtes.

Si les résultats numériques consignés dans le tableau VII n'ont pas une valeur absolue, ils restent susceptibles d'application, en vue de guider la préparation de l'hyposulfite de strontium par double décomposition. En effet, la formation de 22 gr. 43 de chlorure de sodium dissous à saturation à 42° dans 100 gr. de solution des sels exige l'utilisation de :

47 gr. 54 d'hyposulfite de sodium cristallisé,  $S^2O^3Na^2, 5 (OH^2)$  P. M. = 248  
et 51 gr. 09 de chlorure de strontium cristallisé,  $Cl^2Sr, 6 (OH^2)$  P. M. = 266,5

et entraîne par là même celle de :

55 gr. 5 d'hyposulfite de strontium cristallisé,  $S^2O^3Sr, 5 (OH^2)$  P. M. = 289,5.

D'après les déterminations rappelées plus haut, il en résultera, après addition d'une proportion convenable d'eau, une séparation par précipitation et cristallisation au sein de la solution vers 15° de la majeure partie de l'hyposulfite de strontium, quantité qui, pour les prises d'essais indiquées ci-dessus, devrait être de l'ordre de 55 gr. 5 — 8 gr. = 47 gr. 5. Le poids des eaux-mères étant théoriquement voisin de 92 gr., on en déduira que le système final (solution + cristaux) doit peser :

$$92 \text{ gr.} + 47 \text{ gr. 5} = 139 \text{ gr. 5}$$

La proportion d'eau à ajouter aux deux sels initiaux sera donc voisine de :

$$139 \text{ gr. 5} - (47 \text{ gr. 54} + 51 \text{ gr. 09}) = 40 \text{ gr. 9}$$

Des essais de préparation de l'hyposulfite de strontium ont été alors tentés, en partant de ces données.

#### MODE OPÉRATOIRE.

Dans une fiole conique, on introduit 100 gr. de chlorure de strontium et 80 gr. d'eau distillée bouillie. La solution étant chauffée vers 42°, on ajoute peu à peu, en agitant, 93 gr. 05 d'hyposulfite de sodium. La précipitation de l'hyposulfite de strontium ne tarde pas à se produire, tandis que le chlorure de sodium reste en majeure partie en solution. La double décomposition est rapidement complète. On abandonne alors le tout au refroidisse-

ment vers 15° pendant une douzaine d'heures, en remuant de temps à autre. La masse est alors jetée sur filtre Büchner et essorée.

Les résultats trouvés au cours de cet essai, choisi comme exemple, sont rapportés ci-après :

*Matières premières mises en œuvre :*

|                                                           |           |                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Cl}^2\text{Sr}$ , 6 $(\text{OH}^2)$ .....          | 100 gr.   | } correspondant théoriquement à la formation<br>de : 43 gr. 90 de $\text{ClNa}$ et de 108 gr. 68 de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$ , 5 $(\text{OH}^2)$ . |
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ , 5 $(\text{OH}^2)$ ... | 93 gr. 05 |                                                                                                                                                           |
| Eau distillée .....                                       | 82 gr. 10 |                                                                                                                                                           |

Après double décomposition à 42° et refroidissement de la masse vers 15°, on sépare par essorage à la température ordinaire :

|                          |           |                                |         |                                                                                                                          |
|--------------------------|-----------|--------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cristaux humides.....    | 98 gr. 50 | Solution saturée<br>à 15°..... | 171 gr. | } $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2) = 24,10$<br>soit 14,09 %<br>$\text{ClNa}..... = 34,10$<br>soit 20,12 % |
| Cristaux séchés à l'air. | 94 gr.    | D = 1.242                      |         |                                                                                                                          |

Les cristaux ainsi isolés renferment une certaine quantité de chlorure de sodium ; leur composition centésimale est la suivante :

Rapports :

d'où :

|                              |                      |      |                                                     |        |
|------------------------------|----------------------|------|-----------------------------------------------------|--------|
| $\text{S}^2\text{O}^3$ ..... | 35,10 %, soit 0 mol. | 3133 | $\frac{\text{S}^2\text{O}^3}{\text{Sr}}$            | = 1,01 |
| Sr .....                     | 27,13 %, — 0 at.     | 3101 | $\frac{\text{Cl}}{\text{Na}}$                       | = 0,98 |
| Cl .....                     | 6,03 %, — 0 at.      | 170  | $\frac{\text{OH}^2}{\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}}$ | = 4,92 |
| Na .....                     | 3,99 %, — 0 at.      | 173  |                                                     |        |
| $\text{OH}^2$ (par diff.).   | 27,78 %, — 1 mol.    | 543  |                                                     |        |

ce qui correspond à :

|                                                        |       |
|--------------------------------------------------------|-------|
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2)$ ..... | 89,98 |
| $\text{ClNa}$ .....                                    | 10,02 |

La proportion d'hyposulfite contenue dans ces cristaux équivaut à un rendement de 77,9 %.

L'évaporation des eaux-mères au bain-marie à 45° enrichit la solution en hyposulfite de strontium, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, tandis que du chlorure de sodium cristallise. Celle-ci est poussée de telle façon que la totalité de l'hyposulfite reste dissoute ; pour cela, il suffit de concentrer jusqu'aux deux

tiers du poids initial. Par essorage à chaud vers 42° au Büchner, le chlorure de sodium, qui s'est déposé, est éliminé, et la solution chaude, abandonnée au refroidissement vers 15°, fournit une nouvelle quantité d'hyposulfite de strontium.

On isole ainsi :

|                                                                                                   |                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11 gr. de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$ , 5 ( $\text{OH}^2$ ) souillé de 10,25 de $\text{ClNa}$ |                                                                                                                                                                             |
| 95 gr. d'eaux-mères contenant                                                                     | $\left\{ \begin{array}{l} 11 \text{ gr. } 35 \text{ de } \text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2) \\ 21 \text{ gr. } 95 \text{ de } \text{ClNa}. \end{array} \right.$ |

Finalement, on prépare de cette façon :

Hyposulfite de strontium :

|                                                                                                   |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1 <sup>re</sup> cristallisation à 89,9 % de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}$ , 5 ( $\text{OH}^2$ ) | 94 gr.  |
| 2 <sup>e</sup> cristallisation à 89,75 %                                                          | 11 gr.  |
| Soit, au total                                                                                    | 105 gr. |

La totalité de l'hyposulfite de strontium impur obtenu correspond à un rendement de 87,1 %.

La préparation de l'hyposulfite de strontium peut être également effectuée à la température du laboratoire par simple agitation mécanique. Les quantités de sels et d'eau indiquées plus haut sont introduites dans un flacon bouché, et le tout porté à l'agitateur. La double décomposition se poursuit rapidement, et apparaît comme complète après deux heures.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux de l'essai précédent.

#### PURIFICATION DE L'HYPOSULFITE DE STRONTIUM.

Le meilleur moyen de purifier les cristaux ainsi isolés consiste à les claircer humides sur filtre Büchner, à l'aide d'une solution saturée à la température ordinaire d'hyposulfite de strontium.

Le poids de liqueur à utiliser, ainsi que nous l'avons établi précédemment, correspond à celui des cristaux essorés, le clairçage étant effectué en cinq fois.

L'application de ce traitement aux cristaux simplement essorés équivalant aux 105 gr. de produit impur obtenus dans la préparation décrite plus haut, et contenant en moyenne 10,05 de chlorure de sodium, donne finalement un composé pesant, après dessiccation à l'air, 95 gr. 4 d'hyposulfite de strontium penta-

hydraté ne renfermant plus que 0,10 % de chlorure de sodium.

Les eaux de clairçage, dont le poids est voisin de 103 g., et où sont dissous 22,60 % d'hyposulfite de strontium pentahydraté et 8,05 % de chlorure de sodium, seraient susceptibles d'être utilisées par une nouvelle opération.

• Il en résulte que si, déduction faite de l'hyposulfite de strontium employé pour le clairçage, le rendement est seulement de 62 % de la quantité théorique, en réalité il s'approche de 90 %.

La préparation du sel rigoureusement pur nécessite une recristallisation. A cet effet, on fait une solution aqueuse saturée vers 45° en traitant les 95 gr. 4 (restant après clairçage) par 122 gr. d'eau distillée, et on abandonne la liqueur au refroidissement vers 15°.

Après essorage et séchage des cristaux à l'air, on isole finalement 51 gr. d'hyposulfite de strontium cristallisé ne renfermant plus de chlorure de sodium décelable, c'est-à-dire moins de 0,01 %, avec un rendement, à partir du système initial, de 50 % environ.

• Les eaux-mères pesant 164 gr. et contenant 44 gr. de  $\text{SrO} \cdot \text{S}^2\text{O}_3$ , 5 ( $\text{OH}^2$ ) et 0 gr. 95 de  $\text{ClNa}$  peuvent servir à trois reprises pour purifier une nouvelle quantité de cristaux, avant d'être utilisées concurremment aux eaux de clairçage pour la dissolution des sels à transformer.

On peut donc ainsi obtenir facilement de l'hyposulfite de strontium pur avec un rendement final de l'ordre de 70 à 75 %.

La méthode de préparation que nous avons mise au point, contrairement à celles antérieurement employées, permet d'isoler l'hyposulfite de strontium à l'état de pureté, sans avoir besoin de faire intervenir un liquide organique, tel que l'alcool méthylique ou éthylique.

De l'ensemble des recherches entreprises sur les méthodes d'obtention de l'hyposulfite de strontium pur, on peut donc conclure que le procédé par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et de chlorure de strontium est le seul mode réel de préparation qui conduit à des résultats intéressants, dans les conditions que nous avons spécialement précisées.

# Propriétés de l'hyposulfite de strontium

## I. — Solubilité

Dans ce chapitre, nous étudierons la solubilité de l'hyposulfite de strontium, pur, obtenu ainsi qu'il a été dit plus haut, dans l'eau et au sein de quelques liquides organiques.

### A) SOLUBILITÉ DANS L'EAU.

La technique suivie est identique à celle décrite antérieurement (p. 22). L'eau distillée utilisée dans ces essais a été préalablement bouillie, et privée ainsi de gaz dissous.

Les déterminations ont été effectuées entre 0° et 58°, température au dessus de laquelle les solutions saturées de sel commencent à se décomposer, avec formation de soufre et de sulfite de strontium qui précipitent.

Le tableau VIII rassemble les résultats obtenus; ceux-ci sont exprimés respectivement en sel anhydre, monohydraté et pentahydraté pour 100 gr. de solution. Les données concernant le sel anhydre n'ont qu'un intérêt numérique, en raison du fait que ce composé n'a jamais pu être isolé, ainsi que nous le verrons dans la suite de notre travail.

TABLEAU VIII.

| Température |                                                                              |                                                                                      |                                                                                            |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|             | I<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr anhydre<br>dans 100 gr.<br>de solution | I<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr.OH <sup>2</sup><br>dans 100 gr.<br>de solution | III<br>(S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr.5OH <sup>2</sup> )<br>dans 100 gr.<br>de solution |
| 0°          | 7,56                                                                         | 8,25                                                                                 | 10,98                                                                                      |
| + 1°        | 7,92                                                                         | 8,64                                                                                 | 11,50                                                                                      |
| 9°          | 11,87                                                                        | 12,95                                                                                | 17,23                                                                                      |
| 18°5        | 16,54                                                                        | 18,03                                                                                | 23,98                                                                                      |
| 28°         | 21,36                                                                        | 23,29                                                                                | 31,00                                                                                      |
| 37°         | 26,12                                                                        | 28,50                                                                                | 37,91                                                                                      |
| 45°         | 29,99                                                                        | 32,70                                                                                | 43,51                                                                                      |
| 49°         | 31,31                                                                        | 34,14                                                                                | 45,44                                                                                      |
| 50°         | 30,91                                                                        | 33,71                                                                                | 44,87                                                                                      |
| 53°         | 29,36                                                                        | 32,03                                                                                | 42,64                                                                                      |
| 57°         | 27,73                                                                        | 30,24                                                                                | 40,24                                                                                      |
| 58°         | 27,42                                                                        | 29,90                                                                                | 39,80                                                                                      |

De là, on peut déduire que la solubilité relative de l'hyposulfite de strontium mono et pentahydraté est la suivante :

| Température | Sel pentahydraté        | Sel monohydraté          |
|-------------|-------------------------|--------------------------|
| 0°          | 1 p. dans 8,10 p. d'eau | 1 p. dans 11,00 p. d'eau |
| 10°         | 1 p. — 4,63 p. —        | 1 p. — 6,58 p. —         |
| 20°         | 1 p. — 3,00 p. —        | 1 p. — 4,32 p. —         |
| 49°         | 1 p. — 1,20 p. —        | 1 p. — 1,92 p. —         |
| 58°         | 1 p. — 1,51 p. —        | 1 p. — 2,34 p. —         |

L'examen de ces résultats, contenus dans le tableau VIII, établit que la solubilité croît rapidement avec la température, et passe par un maximum vers 49°. A cette température, le sel

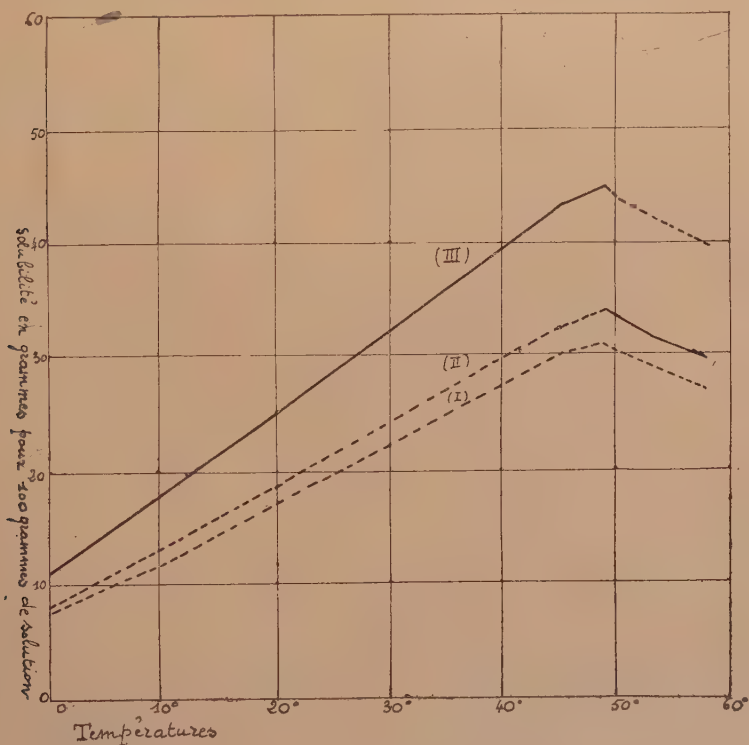


Fig. 2.

fond partiellement dans son eau de cristallisation, et nous n'avons plus dès lors la solution du pentahydrate, mais celle d'un hyposulfite moins hydraté qui a été caractérisé comme étant le mono-

hydrate. La solubilité de ce dernier diminue ensuite assez brusquement jusque vers 58-60°, où l'on observe la présence d'une faible quantité de soufre et de sulfite de strontium au sein de l'hyposulfite restant non dissous au fond du flacon ayant servi à effectuer ces déterminations.

Le diagramme représentant la solubilité de l'hyposulfite de strontium (fig. 2) possède un maximum net à 49° avec deux branches de courbe, établissant l'existence de ce sel en solution aqueuse sous deux états différents que nous avons mis en évidence :

Sel à 5 (OH<sup>2</sup>) ..... stable jusqu'à 49°.

Sel à 1 (OH<sup>2</sup>) ..... stable au-dessus de 49° jusque vers 60°.

### B) SOLUBILITÉ DANS LES LIQUIDES ORGANIQUES.

La méthode employée est la même que celle décrite plus haut. Les liquides, agités d'une manière prolongée avec de l'hyposulfite monohydraté et du sel pentahydraté, ont été prélevés afin de déterminer les quantités de sels dissous.

Dans le cas des dissolvants volatils, les solutions présumées ont été pesées dans des petits cristallisoirs tarés, et soumis à l'évaporation dans le vide jusqu'à poids constant.

Pour les liquides non volatils, on a eu recours à un dosage iodométrique, effectué sur la prise d'essai après dilution convenable avec l'eau.

Nous avons ainsi constaté l'insolubilité de l'hyposulfite de strontium mono et pentahydraté dans les dissolvants suivants, à la température de 20° :

Alcool méthylique, alcool éthylique à 95°, alcool amylique, éther, éther de pétrole, acétone, chloroforme, tétra-chlorure de carbone, sulfure de carbone, benzine.

L'alcool éthylique à 50° et la glycérine ne dissolvent que de petites quantités d'hyposulfite, ainsi que le montrent les résultats suivants :

| Dissolvant               | Température | Solubilité % exprimée en                 |                                                      |
|--------------------------|-------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                          |             | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr anhydre | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr,5(OH <sup>2</sup> ) |
| Alcool à 50° .....       | 19°         | 0,19                                     | 0,27                                                 |
| Glycérine à 30° Bé ..... | 19°         | 0,49                                     | 0,71                                                 |
|                          | 44°         | 1,35                                     | 1,96                                                 |

La solubilité du sel monohydraté dans la glycérine et les alcools méthylique et éthylique anhydres et pratiquement nulle.

## II. — Étude de la la déshydratation de l'hyposulfite de strontium cristallisé à 5 (OH<sup>2</sup>)

Au cours de l'historique sur l'hyposulfite de strontium, nous avons signalé un certain nombre de divergences entre les résultats obtenus par différents auteurs sur l'état d'hydratation de ce sel, et la stabilité de ses hydrates. Les expériences poursuivies ont pour objet de préciser ces points particuliers.

A cet effet, partant du pentahydrate, qui est le sel obtenu par cristallisation et dessiccation rapide à l'air à la température ordinaire, nous avons étudié la stabilité de ce composé dans les conditions suivantes :

- A) Action déshydratante du vide phosphorique et sulfurique à la température ordinaire.
- B) Action déshydratante de l'acide sulfurique à différentes concentrations à la pression et à la température ordinaires.
- C) Influence d'une élévation de température.

### A) DÉSHYDRATATION DANS LE VIDE SUR L'ACIDE SULFURIQUE ET L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.

Dans ces expériences, ainsi d'ailleurs que dans les suivantes, la température du laboratoire a été le plus souvent voisine de 18°.

#### a) Vide sulfurique.

Les prises d'essais sont placées dans des boîtes à tare qui sont introduites dans un dessiccateur renfermant de l'acide sulfurique titrant 96 %  $\text{So}^4\text{H}^2$ . Le vide est effectué au moyen d'une pompe de Gaiffe à double effet. Celles-ci sont pesées à des intervalles de temps réguliers.

Les pertes de poids observées et les compositions correspondantes sont données ci-après :

TABEAU IX.

Prises d'essais :

I = 2 gr. 0674

II = 1 gr. 9840

| Durée<br>de la déshydratation | Perte de poids<br>% observée |      | Variation<br>de la composition |                 |
|-------------------------------|------------------------------|------|--------------------------------|-----------------|
|                               | I                            | II   | I                              | II              |
|                               | —                            | —    | OH <sup>2</sup>                | OH <sup>2</sup> |
| 1 jour.....                   | 23,7                         | 23,3 | 1,23                           | 1,25            |
| 3 jours .....                 | 24,2                         | 24,3 | 1,10                           | 1,09            |
| 5 — .....                     | 24,6                         | 24,9 | 1,04                           | 0,99            |
| 8 — .....                     | 24,6                         | 24,9 | 1,04                           | 0,99            |
| 13 — .....                    | 24,6                         | 24,9 | 1,04                           | 0,99            |
| 17 — .....                    | 24,6                         | 24,9 | 1,04                           | 0,99            |
| 25 — .....                    | 24,6                         | 24,9 | 1,04                           | 0,99            |

Le terme de la déshydratation dans le vide sulfurique apparaît comme constitué par l'hydrate à une molécule d'eau,  $S^2O^3Sr$ ,  $OH^2$ , correspondant théoriquement à une perte de poids de 24,85 %.

Ce fait est confirmé par l'analyse, qui a fourni les résultats suivants :

|                       | I      | II     | Calculé<br>pour<br>$S^2O^3Sr, OH^2$ |
|-----------------------|--------|--------|-------------------------------------|
| Prise d'essai .....   | 1,1523 | 1,3355 | —                                   |
| $S^2O^3$ trouvé ..... | 0,5922 | 0,6871 |                                     |
| $S^2O^3$ % .....      | 51,40  | 51,47  | 51,49 %                             |

L'hyposulfite de strontium monohydraté résultant de cette expérience, maintenu pendant plusieurs mois dans l'atmosphère du laboratoire, ne reprend pas de poids. C'est d'ailleurs vers cet état d'hydratation que tend spontanément le pentahydrate, quand on l'abandonne à l'air pendant un temps suffisamment prolongé, ainsi que nous l'établirons plus loin.

#### b) Vide phosphorique.

Le même essai, recommencé en utilisant l'anhydride phosphorique au lieu d'acide sulfurique, nous a conduit à un résultat identique. Après un mois de séjour dans le vide phosphorique, le sel stable est encore l'hyposulfite monohydraté.

B) DÉSHYDRATATION A LA PRESSION ORDINAIRE  
EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE  
A DIVERSES CONCENTRATIONS EN  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Le but poursuivi dans cette série d'expériences consiste à déterminer la concentration de l'acide sulfurique en équilibre à la température ordinaire avec les différents hydrates du sel.

Dans chaque cas particulier, deux prises d'essais sont introduites dans des dessiccateurs renfermant des acides sulfuriques de concentration connue, puis sont pesées de temps à autre jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à obtention d'un poids constant.

La vitesse et la limite de la déshydratation sont fonction de la concentration de l'acide.

Nous rassemblons ci-après les résultats des observations faites au cours des diverses expériences effectuées.

TABLEAU X.

| Concentrations<br>en $\text{SO}^4\text{H}^2$ |        | Durée<br>de<br>l'expérience | Nombre<br>de jours<br>pour<br>atteindre<br>l'équilibre | Tension<br>de vapeur<br>en mm.<br>de Hg. | Composition<br>finale<br>du sel | Variation<br>de<br>poids |
|----------------------------------------------|--------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| initiale                                     | finale |                             |                                                        |                                          |                                 |                          |
| %                                            | %      |                             |                                                        |                                          | $\text{OH}^2$                   | gr.                      |
| 95,60                                        | 95,00  | 20 jours                    | 5                                                      | <1,00                                    | 1,00                            | — 25,15                  |
| 53,00                                        | 52,30  | 20 —                        | 8                                                      | 4,70                                     | 1,00                            | — 24,80                  |
| 38,05                                        | 37,50  | 3 mois                      | 50                                                     | 9,55                                     | 1,00                            | — 24,87                  |
| 35,10                                        | 34,90  | 2 —                         | stable                                                 | 10,40                                    | 5,00                            | 0                        |
| 19,80                                        | 19,70  | 2 —                         | d°                                                     | 13,60                                    | 5,00                            | 0                        |
| 9,70                                         | 9,70   | 4 —                         | d°                                                     | 14,60                                    | 5,00                            | 0                        |
| 3,70                                         | 3,80   | 5 —                         | S'hydrate<br>très légèrement                           | 15,10                                    | 5,10                            | + 0,90                   |
| 1,42                                         | 1,50   | 4 —                         | d°                                                     | 15,25                                    | 7,75                            | + 17,30 (1)              |

(1) Sel partiellement liquéfié.

L'examen de ce tableau permet de fixer les limites entre lesquelles peuvent varier les tensions de vapeur des atmosphères dans lesquelles les deux hydrates de l'hyposulfite de strontium restent stables à la température ordinaire.

On est en droit d'admettre que l'hyposulfite de strontium pentahydraté conserve son état d'hydratation dans des milieux

dont la tension de vapeur d'eau oscille entre 10 mm. et 15 mm. de mercure. Etant donné que l'état hygrométrique de l'atmosphère est le plus souvent compris entre 6 et 9 mm. de mercure, il en résulte que le pentahydrate est efflorescent à l'air, et donne peu à peu naissance au sel monohydraté. Ce dernier apparaît comme étant la vraie forme de conservation de l'hyposulfite de strontium.

Dans le vide sulfurique ou même phosphorique, il est impossible d'éliminer la molécule d'eau du monohydrate, quels que soient la durée de l'essai et le degré du vide atteint dans le dessiccateur.

### C) INFLUENCE D'UNE ÉLÉVATION DE TEMPÉRATURE.

Il a été établi précédemment que la tension de vapeur de l'hyposulfite pentahydraté était supérieure à celle de l'air ambiant dans les conditions ordinaires de température, et que l'hydrate stable devait être le sel monohydraté.

Effectivement, lorsqu'on abandonne à lui-même le pentahydrate placé en couche mince dans un cristalliseur, et que l'on pèse ce dernier à des intervalles de temps déterminés, on remarque une perte régulière de poids jusqu'à ce que celle-ci atteigne et se fixe à 25 % environ. Cette transformation est obtenue après un mois de séjour à la température de 20°, l'état hygrométrique de l'atmosphère, durant cette période, ayant varié entre 6 et 9 mm.

Cette constatation est en désaccord avec celle faite par GAY-LUSSAC (6), qui considère ce sel comme stable à l'air et à la température de 20-25°, mais confirme par contre les résultats publiés récemment par PORTILLO (14).

Nous avons, dès lors, cherché à effectuer la déshydratation complète du sel par intervention d'une élévation progressive de la température. A cet effet, le sel a été chauffé, d'une part, dans une étuve à l'air, et, d'autre part, dans un tube traversé par un courant d'azote pur et sec.

Le sel utilisé dans toutes ces déterminations était préalablement maintenu jusqu'à poids constant dans un dessiccateur contenant une solution sulfurique à 30 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Ainsi qu'il ressort des faits établis antérieurement, l'hyposulfite de strontium mis en œuvre est complètement privé d'eau d'interposition, et correspond exactement à la formule du pentahydrate.

a) Chauffage à l'étuve.

Température 60°. — Deux prises d'essais, placées dans des cristallisoirs rodés et bouchant à l'émeri, sont mises à l'étuve à 60° et pesées de temps à autre.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé les pertes de poids observées, ainsi que les teneurs correspondantes du sel en molécules d'eau.

TABLEAU XI.

Prises d'essais :

I = 2 gr. 242

II = 1 gr. 5655

| Durée<br>de la déshydratation | Perte de poids<br>% observée |       | Variation<br>de la composition |                 |
|-------------------------------|------------------------------|-------|--------------------------------|-----------------|
|                               | I                            | II    | I                              | II              |
|                               |                              |       | OH <sup>2</sup>                | OH <sup>2</sup> |
| 1 heure.....                  | 23,60                        | 23,80 | 1,05                           | 1,04            |
| 2 heures.....                 | 24,35                        | 24,40 | 1,02                           | 1,02            |
| 4 — .....                     | 24,60                        | 24,70 | 1,01                           | 1,01            |
| 12 — .....                    | 24,70                        | 24,83 | 1,01                           | 1,00            |
| 24 — .....                    | 24,80                        | 24,83 | 1,00                           | 1,00            |
| 48 — .....                    | 24,80                        | 24,83 | 1,00                           | 1,00            |

L'hyposulfite de strontium perd très rapidement quatre molécules d'eau par exposition à l'étuve à 60°, sans qu'on observe trace de fusion du sel à aucun moment. Le monohydrate formé est stable dans ces conditions de chauffe.

Température 80°. — Une opération analogue, faite à 80°, conduit également à l'hyposulfite monohydraté après une heure de séjour. Ce sel soumis à ce traitement pendant quinze jours, paraît inchangé. Sa dissolution dans l'eau est totale, et il n'y a aucune formation de sulfite, de sulfate ni de soufre libre. Ce fait est d'ailleurs confirmé par l'analyse suivante :

|                                            | I       | II     | Calculé<br>pour<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr,OH |
|--------------------------------------------|---------|--------|--------------------------------------------------------|
| Prise d'essai .....                        | 0,9895  | 1,2210 |                                                        |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> trouvé ..... | 0,51072 | 0,6282 |                                                        |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> % .....      | 51,61   | 51,45  | 51,49                                                  |

On peut donc considérer l'hyposulfite à une molécule comme stable à l'air à la température de 80°.

A 100°, le sel se déshydrate rapidement, mais il subit un commencement de décomposition se manifestant par l'apparition d'une légère teinte jaunâtre. Après trois semaines de chauffe à cette température, la perte de poids enregistrée était de 25,65 %, celle correspondant au passage du sel à cinq molécules d'eau au monohydrate étant de 24,85 %.

Repris par l'eau, il laisse un faible résidu insoluble, constitué par un mélange de sulfite de strontium et de soufre. La présence de sulfate n'a pas été constatée.

La composition centésimale du sel était alors :

|                                                     |        |
|-----------------------------------------------------|--------|
| $\text{Sr}^2\text{O}^3\text{Sr}, \text{OH}^2$ ..... | 96,80  |
| $\text{SO}^3\text{Sr}$ .....                        | 3,15   |
| S .....                                             | Traces |

Cette expérience établit nettement qu'il est impossible d'obtenir la déshydratation de l'hyposulfite de strontium monohydraté par intervention de la chaleur, ce dernier subissant déjà dès la température de 100° une légère décomposition par scission de sa molécule en soufre libre et sulfite de strontium.

#### **b) Déshydratation dans un courant d'azote sec.**

Un échantillon d'hyposulfite de strontium pentahydraté est introduit dans un tube de verre, porté à 100°, dans un bain d'huile pendant sept heures, et traversé par un courant d'azote sec et privé d'oxygène.

Dès le début de l'essai, on observe un abondant dégagement de vapeur d'eau et, après quatre heures de chauffe environ, une très légère distillation de soufre sur les parois refroidies du tube.

Les résultats expérimentaux sont indiqués ci-après :

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| Poids initial ..... | 0 gr. 9930               |
| Poids final .....   | 0 gr. 7450               |
| Perte de poids..... | 0 gr. 2480, soit 25,01 % |

Le résidu a l'aspect d'un produit blanc; il est incomplètement insoluble dans l'eau, et possède la composition suivante :

|                                                    |        |
|----------------------------------------------------|--------|
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, \text{OH}^2$ ..... | 99,4   |
| $\text{SO}^3\text{Sr}$ .....                       | 0,5    |
| Soufre .....                                       | Traces |

Cette expérience établit donc d'une façon certaine que l'hypo-sulfite de strontium subit un début de décomposition dès 100°, même dans une atmosphère de gaz inerte, et confirme les résultats précédemment acquis.

### III. — Décomposition de l'hypo-sulfite de strontium sous l'action de la chaleur.

Au cours de notre exposé bibliographique, nous avons pu remarquer que, suivant les auteurs, les indications fournies concernant la décomposition de l'hypo-sulfite de strontium par la chaleur présentaient des divergences assez grandes.

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposé de fixer ce point particulier, et nous avons cherché à saisir le mécanisme de cette action en opérant :

- A) dans le vide ;
- B) à l'air.

#### A) DÉCOMPOSITION DANS LE VIDE.

L'appareil utilisé dans ces essais est constitué par un tube en quartz transparent, fermé à une extrémité et muni à l'autre d'un bouchon rodé terminé par une canalisation. Celle-ci est reliée à deux condenseurs, puis à une ampoule à anhydride phosphorique, et, finalement, à une trompe à mercure donnant la possibilité de faire un vide poussé. En outre, un tube barométrique, branché en dérivation, permet de suivre les variations de pression à l'intérieur de l'appareil, dont les différentes parties sont isolées à l'aide de robinets, ainsi que le montre le schéma (fig. 3).

C'est à l'intérieur du tube de quartz qu'est introduite la nacelle contenant la prise d'essai du sel à étudier. Son chauffage est assuré, soit à l'aide d'un bain d'eau ou d'un bain d'huile pour les températures inférieures à 200°, soit au moyen d'un four électrique, de 200° à 1.000°. La température est indiquée par un

thermomètre à mercure, ou par un couple thermo-électrique de Le Chatelier si l'on opère au-dessus de  $300^{\circ}$ . Grâce à ce dispositif, on peut effectuer la décomposition du sel en vase clos à la température choisie, et recueillir les produits gazeux formés au cours de la réaction.

Par ailleurs, afin de condenser le soufre qui prend ainsi naissance, le tube laboratoire est refroidi à la sortie de la zone chauffée par une bande circulaire de papier filtre maintenu froid par écoulement d'un faible filet d'eau.

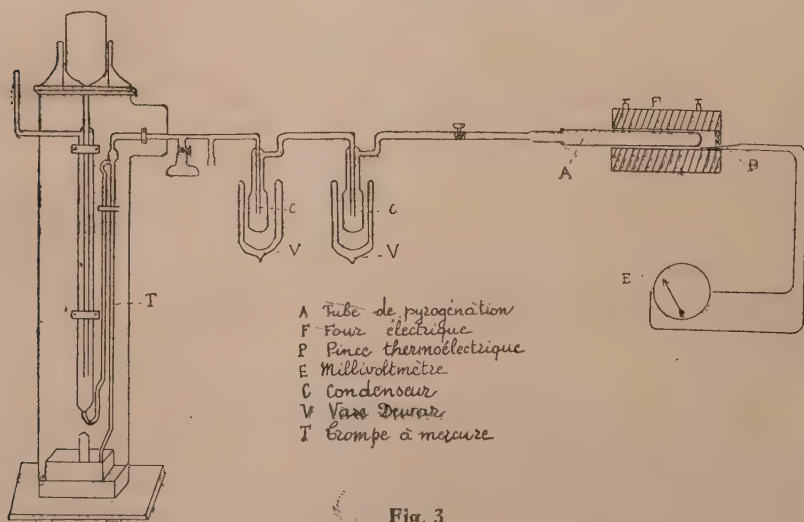


Fig. 3

D'une façon générale, le mode opératoire suivi est décrit ci-dessous :

Une prise d'essai, voisine de 0 gr. 75 à 1 gr. d'hyposulfite de strontium monohydraté, qui correspond au sel stable à l'étuve à  $80^{\circ}$  ainsi que dans le vide sulfurique, est placée dans le tube de quartz. Le vide est fait dans l'appareil, l'ampoule à anhydride phosphorique étant mise en communication. Les condenseurs sont plongés dans des vases de Dewar refroidis par un mélange convenable de neige carbonique et d'acétone vers  $-35^{\circ}$ , de façon à fixer l'eau provenant du sel, tout en permettant l'extraction du gaz sulfureux.

Le tube est alors chauffé à différentes températures dans une série d'essais convenablement conduits.

Lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir, et on recueille les gaz formés. Le vide étant obtenu, on laisse rentrer un courant d'air sec, et on isole, par fermeture d'un robinet, le résidu solide demeuré dans le tube de quartz.

Les différents produits sont alors pesés ou mesurés et analysés, à savoir :

- 1° Gaz dégagés ;
- 2° Produit condensé à la sortie du four (\*) (soufre) ;
- 3° Contenu du condenseur (eau et traces de soufre) ;
- 4° Résidu renfermé dans la nacelle.

*Expérience I.* — Tout d'abord, une expérience préliminaire a été poursuivie en chauffant graduellement le sel monohydraté jusqu'à 1.000°. Au début, la substance est portée à 80°, puis à 120° par paliers de 10° de demi-heure en demi-heure. La température est alors augmentée de 50° toutes les trente minutes, et finalement maintenue à 950° pendant quatre heures. La durée totale de l'essai a été de quinze heures.

On observe, vers 100°, sur les parois du tube de quartz, une très légère condensation de soufre. Vers 225°, apparaît un départ net de vapeur d'eau ; le dépôt de soufre devient très important et va en s'accroissant jusque vers 400°. Au voisinage de 550°, on remarque un dégagement gazeux qui augmente lentement jusqu'à 800°. Entre cette température et 950°, le volume de gaz reste constant, et l'expérience peut être considérée comme terminée.

Les résultats obtenus dans cet essai sont exprimés ci-après :

| Prise d'essai | Poids après expérience | Soufre libéré | SO <sub>2</sub> dégagé         |
|---------------|------------------------|---------------|--------------------------------|
| 0 gr. 8706    | 0 gr. 6570             | 0 gr. 426     | 5 cm <sup>3</sup> (0 gr. 0071) |

Le résidu est blanc ; il contient du sulfate et du sulfure de strontium accompagnés d'une faible quantité d'oxyde de strontium. Sa composition est la suivante :

(\*) La condensation du soufre n'est jamais totale à cet endroit ; une petite quantité vient se déposer dans les condenseurs. Celle-ci est d'autant plus forte que la chauffe est plus élevée, et surtout plus rapide, et cela malgré la réfrigération intense des parois extérieures du tube de quartz. Elle se produit au-dessous de 400° et semble en relation avec l'élimination totale de l'eau de la molécule du sel.

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| SSr .....               | 0 gr. 095 |
| SO <sup>4</sup> Sr..... | 0 gr. 539 |
| OSr.....                | 0 gr. 022 |

Il ressort de cette expérience que la décomposition de l'hypo-sulfite de strontium commence dès 100°, et paraît présenter deux stades au moins : l'un s'effectue au-dessous de 550° avec séparation de soufre et d'eau ; quant à l'autre, caractérisé par un dégagement de gaz sulfureux, il se produit à une température supérieure, qu'il s'agisse d'une réaction, soit primitive, soit secondaire.

Deux séries d'essais ont été alors poursuivies, afin de saisir l'ensemble des phénomènes observés, en opérant :

- 1° entre 100° et 550° ;
- 2° entre 550° et 950°.

*Expérience à 100°.* — La première chauffe a été faite à 100°, début d'altération du sel, et cette température maintenue pendant six heures.

| Prise d'essai |                             | Soufre libéré | Résidu |                                                                                                       | S                | Sr               |
|---------------|-----------------------------|---------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| gr.           |                             | gr.           | gr.    |                                                                                                       |                  |                  |
| 0,9254        | { Sr = 0,3722<br>S = 0,2702 | 0,007         | 0,912  | { S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr. 0,8055<br>SO <sup>3</sup> Sr . 0,036<br>OH <sup>2</sup> ... 0,069 | 0,2583<br>0,0069 | 0,3532<br>0,0188 |

La quantité d'hyposulfite de strontium détruit est donc très limitée et correspond seulement à 5,1 % du produit initial. Il y a formation de soufre et de sulfite de strontium.

*Expérience à 200° :*

Durée de la chauffe : 6 heures.

| Prise d'essai |                             | Soufre libéré | Résidu |                                                                                                | S                | Sr                |
|---------------|-----------------------------|---------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| gr.           |                             | gr.           | gr.    |                                                                                                |                  |                   |
| 0,8766        | { Sr = 0,3526<br>S = 0,2579 | 0,044         | 0,767  | { S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr 0,5047<br>SO <sup>3</sup> r 0,242<br>OH <sup>2</sup> 0,0203 | 0,1619<br>0,0462 | 0,2213<br>0,01264 |

Dans cet essai, la décomposition du sel est passée à 40,1 %. Elle s'effectue, comme dans le cas précédent, avec production de soufre et de sulfite de strontium.

*Expérience à 400°.* — La température de 400° a été atteinte en quinze minutes, puis maintenue huit heures.

| Prise d'essai                          | Soufre libéré | Résidu                                 |
|----------------------------------------|---------------|----------------------------------------|
| 0 gr. 8188 { Sr = 0,3294<br>S = 0,2400 | 0 gr. 118     | 0 gr. 632 (SO <sup>3</sup> Sr = 0,632) |

L'hyposulfite de strontium est intégralement transformé en soufre et sulfite de strontium. On peut donc affirmer qu'à 400° la réaction de décomposition de l'hyposulfite de strontium est représentée par l'équation suivante :



*Expérience à 550° :*

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Durée de la montée .....  | 20 minutes |
| Durée de la chauffe ..... | 8 heures   |

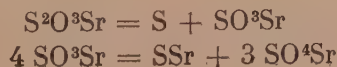
L'opération s'effectue comme précédemment. Le résidu contient, à côté du sulfite de strontium, une certaine quantité de soufre et de sulfate.

| Prise d'essai                      | Soufre libéré | Résidu |                                                                             | S                         | Sr                      |
|------------------------------------|---------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| gr.                                | gr.           | gr.    |                                                                             |                           |                         |
| 1,0794 { Sr = 0,4342<br>S = 0,3175 | 0,153         | 0,8280 | { SO <sup>3</sup> Sr. 0,728<br>SSr. . . 0,0177<br>SO <sup>4</sup> Sr. 0,082 | 0,139<br>0,0047<br>0,0143 | 0,380<br>0,013<br>0,039 |

Ces résultats analytiques permettent de calculer les rapports atomiques ci-après :

|                                                                | $\frac{\text{S libéré}}{\text{S initial}}$ | $\frac{\text{S du résidu} - (\text{S du SO}^3\text{Sr})}{\text{S du (SSr} + \text{SO}^3\text{Sr)}}$ | $\frac{\text{S du SO}^3\text{Sr}}{\text{S du SSr}}$ |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Trouvé.....                                                    | 0,48                                       | 1                                                                                                   | 3,05                                                |
| Théorie pour :                                                 |                                            |                                                                                                     |                                                     |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr = S + SO <sup>3</sup> Sr..... | 0,50                                       |                                                                                                     |                                                     |
| 4 SO <sup>3</sup> Sr = SSr + 3 SO <sup>4</sup> Sr.....         |                                            | 1                                                                                                   | 3,00                                                |

A 550°, à la transformation de l'hyposulfite de strontium en soufre et sulfite, s'est superposée une réaction secondaire résultant de la décomposition d'une partie du sulfite formé, avec production de soufre et sulfate de strontium ainsi que le montrent les deux équations suivantes :



*Expérience à 625° :*

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Montée en .....           | 35 minutes |
| Durée de la chauffe ..... | 8 heures   |

Cette température a été choisie en vue d'étudier la réaction de décomposition au moment où un faible dégagement gazeux est obtenu.

| Prise d'essai                        | Soufre libéré | SO <sup>2</sup> dégagé | Résidu |                                                                                         | S                                    | Sr                        |
|--------------------------------------|---------------|------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| gr.                                  | gr.           | cm <sup>3</sup>        | gr.    |                                                                                         |                                      |                           |
| 0,8596 { Sr = 0,3458<br>{ S = 0,2519 | 0,124         | 1,2<br>(0,0017 S)      | 0,6616 | OSr = 0,005<br>SO <sup>3</sup> Sr = 0,419<br>SSr = 0,0416<br>SO <sup>4</sup> Sr = 0,194 | 0,0046<br>0,0800<br>0,0111<br>0,0339 | 0,218<br>0,0304<br>0,0925 |

On en déduit les rapports atomiques ci-dessous :

|                                                                                             | $\frac{\text{S libéré}}{\text{S initial}}$ | $\frac{\text{S du SO}^4\text{Sr}}{\text{S du SSr}}$ | $\frac{\text{S du SO}^2}{\text{Sr du OSr}}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Trouvé .....                                                                                | 0,49                                       | 3,06                                                | 1                                           |
| Théorie pour :                                                                              |                                            |                                                     |                                             |
| (1) S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr = S + SO <sup>3</sup> Sr .....                         | 0,5                                        |                                                     |                                             |
| (2) 4 SO <sup>3</sup> Sr = SSr + 3 SO <sup>4</sup> Sr .....                                 |                                            | 3,00                                                |                                             |
| (3) SO <sup>3</sup> Sr = SO <sup>2</sup> + OSr .....                                        |                                            |                                                     | 1                                           |
| (4) 2 S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr = S + SO <sup>2</sup> + SO <sup>4</sup> Sr + SSr ... | 0,25                                       | 1                                                   |                                             |

Dans cet essai, à côté de la transformation secondaire du sulfite de strontium en sulfure et sulfate de strontium déjà observée plus haut, s'en superpose une dernière se produisant aussi à partir du même composé avec formation d'anhydride sulfureux et d'oxyde de strontium suivant la formule :



L'équation (4) indiquée par KERN comme représentative de la décomposition de l'hyposulfite de strontium sous l'action de la chaleur n'apparaît pas comme justifiée.

*Expérience à 950° :*

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Montée en .....           | 40 minutes |
| Durée de la chauffe ..... | 8 heures   |

Comme dans les cas précédents, on constate une distillation importante de soufre qui se condense dans les parties froides

de l'appareil, puis, à partir de 600°, un dégagement gazeux qui va en s'accroissant au fur et à mesure que la température s'élève.

| Prise d'essai | Soufre libéré                                                                        | SO <sup>2</sup> dégagé | Résidu                                                         | S                                                                                                                        | Sr                                                                                       |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,887         | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sr} = 0,759 \\ \text{S} = 0,555 \end{array} \right.$ | 0,275                  | $\left\{ \begin{array}{l} 23,4 \\ (0,033) \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{OSr} = 0,106 \\ \text{SSr} = 0,2238 \\ \text{SO}^4\text{Sr} = 1,074 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,090 \\ 0,06 \\ 0,1638 \\ 0,187 \\ 0,512 \end{array} \right.$ |

d'où les rapports :

|                                                                                                     | $\frac{\text{S libéré}}{\text{S initial}}$ | $\frac{\text{S du SO}^4\text{Sr}}{\text{S du SSr}}$ | $\frac{\text{S du SO}^2}{\text{Sr du OSr}}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Trouvé, .....                                                                                       | 0,49                                       | 3,11                                                | 1,02                                        |
| Théorie pour :                                                                                      |                                            |                                                     |                                             |
| $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr} = \text{S} + \text{SO}^3\text{Sr}$ .....                             | 0,5                                        |                                                     |                                             |
| $4 \text{ SO}^3\text{Sr} = \text{SSr} + 3 \text{ SO}^4\text{Sr}$ .....                              |                                            | 3,00                                                |                                             |
| $\text{SO}^3\text{Sr} = \text{SO}^2 + \text{OSr}$ .....                                             |                                            |                                                     | 1,00                                        |
| $2 \text{ S}^2\text{O}^3\text{Sr} = \text{S} + \text{SO}^2 + \text{SO}^3\text{Sr} + \text{SSr}$ ... |                                            | 1                                                   |                                             |

Les stades observés à 625° se retrouvent à 950°. Le sulfite de strontium a totalement disparu du résidu, mais on constate la présence d'une quantité assez importante d'oxyde de strontium, ce qui coïncide avec une production plus abondante de gaz sulfureux, et confirme nos résultats antérieurs.

En résumé, la décomposition dans le vide, et sous l'influence de la chaleur, de l'hyposulfite de strontium monohydraté, se produit de la façon suivante :

a) Vers 100° le sel commence à s'altérer, puis la transformation s'accroît lorsque la température s'élève, pour devenir complète à 400°.

Entre 100° et 400°, l'équation représentant la réaction peut s'écrire :



b) Vers 550°, à la réaction (1) s'en ajoute une deuxième donnant naissance, aux dépens du sulfite de strontium déjà formé, à du sulfure et à du sulfate :



c) Presque à la même température et au-dessus apparaît, à côté des produits déjà signalés plus haut, la formation d'anhy-

dride sulfureux et d'oxyde de strontium résultant d'une décomposition partielle du sulfite de strontium :



Le volume de gaz obtenu augmente avec la température et est d'autant plus important que celle-ci est plus élevée et la rapidité de chauffe plus grande. Dans tous les cas, il y a production intermédiaire de sulfite de strontium.

#### B) DÉCOMPOSITION A L'AIR.

A l'air, l'hyposulfite de strontium subit une décomposition sous l'action de la chaleur, tout à fait comparable à celle observée dans le vide.

A 100°, ainsi que nous l'avons déjà signalé, il s'altère très lentement, avec production de soufre et de sulfite de strontium.

Calciné dans un creuset vers 400°, il se détruit rapidement en donnant naissance à du sulfite de strontium et à du soufre qui s'oxyde en fournissant du gaz sulfureux. Si la chauffe est prolongée suffisamment, le sulfite de strontium se transforme lentement, par oxydation, en sulfate.

A plus haute température, vers 700° par exemple, il y a formation, tout d'abord de sulfite, de sulfure, puis finalement, de sulfate de strontium souillé de traces de sulfure et d'oxyde.

Les expériences entreprises sur la décomposition de l'hyposulfite de strontium par la chaleur dans le vide nous ont permis d'en fixer nettement le processus. Les résultats trouvés s'opposent aux conclusions de KERN, et se rapprochent assez sensiblement de celles admises par RAMMELSBERG.

Dans tous les cas, on observe tout d'abord une transformation initiale du sel en eau, soufre et sulfite de strontium, ce dernier composé pouvant donner naissance, dans la suite, à de l'anhydride sulfureux et à de l'oxyde de strontium, en même temps qu'à du sulfure et à du sulfate, suivant que la température de chauffe est plus ou moins élevée.

A la fin de ce chapitre, nous rassemblerons quelques constatations portant sur la stabilité du sel et de ses solutions. L'hyposulfite de strontium pentahydraté, placé dans un flacon

clos dans les conditions normales de conservation, ne subit aucune décomposition ; les cristaux du sel présentent seulement un aspect humide. Maintenu à l'air, ainsi que nous l'avons déjà signalé, il perd quatre molécules d'eau, en fournissant le monohydrate qui est parfaitement stable.

Les solutions aqueuses saturées restent inaltérées à la température ordinaire, mais sont rapidement transformées dès 60°. Par contre, des liqueurs renfermant seulement 10 % du sel ne subissent aucune modification, même après une ébullition prolongée.

En résumé, au cours de cette étude nous avons :

- 1° Précisé les modes de préparation de l'hyposulfite du strontium ;
  - 2° Fixé les conditions d'existence de ses deux hydrates (penta et mono), tant en solution aqueuse qu'à l'état solide ;
  - 3° Déterminé sa courbe de solubilité dans l'eau ;
  - 4° Etabli le processus de sa décomposition sous l'influence de la chaleur dans le vide.
-



# HYPOSULFITE DE BARYUM

---

## Historique.

---

La première mention de l'hyposulfite de baryum se trouve dans un mémoire de HERSCHELL (4), paru en 1819. L'auteur prépare ce produit par double décomposition entre l'hyposulfite de calcium et le chlorure de baryum en solution. Le sel obtenu est blanc, et constitué par de fines aiguilles brillantes ; il est très peu soluble dans l'eau. Chauffé sur une lame de platine, il perd du soufre qui brûle à l'air.

En 1831, ROSE (19) étudie la décomposition, à l'abri de l'air, de l'hyposulfite de baryum monohydraté. Il constate qu'elle se produit avec dégagement d'eau, de soufre et d'hydrogène sulfuré. Le résidu contient du sulfate et du sulfure de baryum.

BERZELIUS, dans son *Traité de Chimie* (2), signale une préparation de l'hyposulfite de baryum par action d'un courant de gaz sulfureux sur une dissolution de sulfure de baryum. Ce savant indique, en outre, un autre procédé comparable à celui décrit par HERSCHELL, la double décomposition étant effectuée ici entre l'hyposulfite de sodium et l'acétate de baryum en solution employés en proportion théorique. Le tout est additionné d'alcool, qui retient l'acétate de sodium en dissolution, tandis que l'hyposulfite de baryum est totalement précipité ; ce dernier est lavé à l'alcool aqueux, essoré, puis desséché à une douce chaleur.

La décomposition de l'hyposulfite de baryum sous l'action de la chaleur fait l'objet d'un mémoire de RAMMELSBERG (7) en 1842. Un échantillon du sel monohydraté est soumis à une augmentation graduelle de la température. Au-dessous de 100°, la perte de poids est insignifiante ; jusqu'à 170°, elle correspond à 6,14 %

(19) ROSE *Pogg. Ann.*, t. 21, p. 440, 1831.

de la prise d'essai initiale. Les cristaux, chauffés à ce moment dans un petit appareil muni d'un tube de dégagement, perdent encore une petite quantité d'eau, en même temps qu'un peu de soufre se sublime. Mais on ne remarque aucune formation d'anhydride sulfureux, ni d'acide sulfhydrique. Après chauffage au rouge, le résidu est constitué par un mélange d'une molécule de soufre, de deux molécules de sulfite et de trois molécules de sulfate de baryum.

Le bioxyde de baryum en excès trituré avec du soufre de carbone et de l'eau donne naissance à un liquide jaune qui, selon BRODIE (20) peut contenir de l'hyposulfite de baryum.

D'après VON PAPE (21), en 1864, le sel est insoluble dans l'alcool, et perd son eau de cristallisation par chauffage à 215°. L'hyposulfite de baryum anhydre se décomposerait seulement vers 220-225°.

En 1868, FORSTER (22) étudie un hyposulfite de baryum obtenu par double décomposition entre deux solutions équimoléculaires de chlorure de baryum et d'hyposulfite de sodium.

Les produits de décomposition du sel par la chaleur sont identiques à ceux de RAMMELSBURG : l'équation représentative de la pyrogénéation est la suivante.



Les travaux de LETTS (9), en 1870, sur la déshydratation de l'hyposulfite de baryum, apportent des conclusions différentes de celles obtenues par RAMMELSBURG et par VON PAPE. En effet, d'après cet auteur, le sel perdrait son eau de cristallisation par séjour dans le vide sulfurique pendant trois ou quatre jours, puis par dessiccation à 100° C au bain-marie.

La densité du sel est déterminée par CLARKE (23) en 1877 :

3,4461 à 16°

3,4486 à 18°

CURTIVUS et HENKEL (24-25), en 1861, signalent que l'on obtient

(20) BRODIE, *Phil. Trans.*, t. 152, p. 827 ; 1862.

(21) VON PAPE, *Pogg. Ann.*, t. 122, p. 410 ; 1864.

(22) FORSTER, *Pogg. Ann.*, t. 133, p. 236 ; 1868.

(23) CLARKE, *Am. J. Sci.* (3), t. 14, p. 381 ; 1877.

(24) CURTIUS, *Journ. Prakt. Chem.* (2), t. 24, p. 232 ; 1881.

(25) CURTIUS et HENKEL, *Journ. Prakt. Chem.*, (2), t. 37, p. 143 ; 1888.

de l'hyposulfite de baryum quand on traite par du carbonate de baryum le liquide de Wackenroder (solution d'acide tétrathionique préparée par action de l'anhydride sulfureux sur l'acide sulfhydrique). On additionne le filtrat d'alcool, qui détermine la formation d'un précipité d'hyposulfite de baryum.

La technique de préparation suivie par FORSTER est légèrement modifiée par PLIMPTON et CHORLEY (26) en 1895, qui obtiennent ce sel par double décomposition entre deux solutions chaudes de chlorure de baryum et d'hyposulfite de sodium, mais avec un léger excès de ce dernier. Le précipité est lavé complètement à l'eau froide, puis séché vers 25-30°. Maintenu à 56-58° pendant cinq heures, l'hyposulfite de baryum ne perd pas d'eau de cristallisation, mais à 68-70°, un long chauffage élimine 88 % de celle-ci. Finalement, le sel anhydre s'obtient à 120°. Ces deux auteurs, ainsi que MUTNIANSKI (27), en 1898, proposent l'hyposulfite de baryum, en raison de sa stabilité, comme base de l'iodométrie.

Les recherches les plus récentes sur l'hyposulfite de baryum ont trait à sa solubilité : AUTENRIETH et WINDAUS (12) en 1898 indiquent qu'à 18° cent parties d'eau dissolvent 0,208 partie d'hyposulfite de baryum anhydre, soit une partie de sel dans 480 parties d'eau ; par contre, d'après NAUMANN (28), ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'acétone.

En 1922, POLONOVSKI (13) établit que 100 parties d'eau à 10° dissolvent 0,160 partie du sel anhydre, (soit une partie de sel dans 624 parties d'eau).

La lecture de cet historique montre l'existence de quelques divergences entre certains auteurs et, tout particulièrement, en ce qui concerne la possibilité d'obtenir le sel anhydre par déshydratation du monohydrate.

Notre étude sur l'hyposulfite de baryum a pour objet de préciser les principales propriétés de ce composé, en adoptant un plan tout à fait semblable à celui indiqué précédemment pour l'hyposulfite de strontium.

(26) PLIMPTON et CHORLEY . *J. Chem. Soc.*, t. 67, p. 314 ; 1895.

(27) MUTNIANSKI. *Z. Anal. Ch.*, t. 96, p. 220 ; 1897.

(28) NAUMANN. *Ber.*, t. 37, p. 4329 ; 1904.

---

## Préparation.

---

Pour préparer l'hyposulfite de baryum, la plupart des chimistes ont utilisé la double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et un sel soluble de baryum. En particulier, les procédés indiqués par FORSTER, puis par PLIMPTON et CHORLEY ne diffèrent entre eux que par les proportions réciproques de chlorure de baryum et d'hyposulfite de sodium, le premier mettant en œuvre des quantités équimoléculaires des deux sels, le second employant un excès d'hyposulfite alcalin.

Afin de juger de l'utilité ou non de la présence de ce dernier sel, deux essais ont été effectués en suivant les indications données par les auteurs eux-mêmes.

### PROCÉDÉ FORSTER.

« On dissout 24 gr. 8 d'hyposulfite de sodium cristallisé à 5 ( $\text{OH}^2$ ) dans 100 cmc. d'eau chaude. On filtre si cela est nécessaire. D'autre part, on prépare une solution chaude et claire de 24 gr. 4 de chlorure de baryum à 2 ( $\text{OH}^2$ ) dans 200 cmc. d'eau, et on mélange les deux solutions. Rapidement, on voit se former les cristaux d'hyposulfite de baryum, qui précipitent. Le liquide est refroidi, puis abandonné au repos. On sépare ainsi la plus grande partie de l'hyposulfite de baryum. Les cristaux sont lavés rapidement avec une très petite quantité d'eau froide. Pour obtenir le sel restant encore en solution, on décante le liquide clair ou faiblement trouble, et on lui ajoute un volume égal d'alcool fort. Des cristaux brillants comme de la soie se séparent. Le liquide surnageant est recueilli et additionné encore une fois d'alcool. Finalement on essore et on dessèche, soit au bain-marie, soit sur filtre à la température ordinaire ».

Un essai de préparation a été effectué en suivant la technique précédente, mais en nous limitant au premier temps de l'opération qui présente seul un réel intérêt.

Après mélange des deux solutions à chaud et abandon au repos du précipité formé pendant douze heures, l'hyposulfite de baryum est essoré sur büchner et claircé avec deux fois son poids d'eau, utilisé en cinq reprises (soit 50 gr. au total). Les dernières eaux de lavage ne présentent plus alors la réaction des chlorures.

On sépare ainsi :

|                       |        |                            |
|-----------------------|--------|----------------------------|
| Cristaux humides..... | 26 gr. | } Eaux-mères ..... 322 gr. |
| Cristaux secs .....   | 24 gr. |                            |

La composition centésimale de l'hyposulfite obtenu est la suivante :

|                        |       |
|------------------------|-------|
| $S^2O^3Ba, OH^2$ ..... | 99,60 |
| $ClNa$ .....           | 0,40  |

Le sel isolé ne peut pas être considéré comme pur : il est souillé par une proportion non négligeable de chlorure de sodium. Après cinq clairçages, effectués dans des conditions identiques, l'hyposulfite retenait encore 0,06 % de chlorure de sodium fixé énergiquement par absorption. Le rendement obtenu à partir des matières premières mises en œuvre est voisin de 90 %.

*Purification.* — Pour purifier complètement les cristaux d'hyposulfite de baryum monohydraté, un simple lavage à l'eau froide n'est donc pas suffisant.

Pour obtenir le résultat cherché, nous avons reconnu qu'il était nécessaire d'opérer à chaud, et de répéter ce traitement à de nombreuses reprises. A cet effet, le produit humide claircé provenant de la préparation précédente est délayé avec deux fois et demi son poids d'eau, et introduit dans un ballon à long col, muni d'un réfrigérant ascendant. Le tout est porté à l'ébullition au bain de sable pendant quinze minutes, puis abandonné au refroidissement. La masse est alors jetée sur büchner, et essorée complètement. Après chaque lavage, on effectue une prise d'essai sur le sel humide, et l'on y dose par néphélémétrie le

chlorure de sodium restant, le résultat étant rapporté au poids des cristaux secs. Cette opération est alors poursuivie d'une façon identique jusqu'à disparition de toute trace de chlorure dans l'hyposulfite.

A titre d'exemple, nous donnons ci-après les teneurs en chlorure de sodium d'un hyposulfite de baryum après une série de lavages effectués dans les conditions indiquées plus haut :

|                                          |         |
|------------------------------------------|---------|
| Poids des cristaux humides traités ..... | 100 gr. |
| Poids d'eau à chaque lavage .....        | 250 gr. |

Les résultats trouvés sont les suivants :

|                         |          |          |          |          |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Nombre de lavages ..... | 0        | 3        | 5        | 10       |
| ClNa % .....            | 0 gr. 10 | 0 gr. 04 | 0 gr. 02 | 0 gr. 01 |

Déduction faite des prises d'essais opérées, la quantité d'hyposulfite de baryum monohydraté pur (renfermant moins de 0,01 % de ClNa, limite de sensibilité de notre essai) finalement obtenu est de 80 gr. ce qui correspond à un rendement de 74 % environ.

Cette expérience montre que l'hyposulfite de baryum retient énergiquement par absorption le chlorure de sodium existant au sein de la solution dans laquelle il s'est formé. En outre, elle établit la nécessité d'un lavage prolongé à l'ébullition, pour obtenir une élimination complète de l'impureté ainsi fixée, fait qui n'avait jamais été signalé jusqu'ici.

#### PROCÉDÉ PLIMPTON ET CHORLEY.

PLIMPTON et CHORLEY « mélangent deux solutions chaudes contenant pour 300 gr. d'eau, l'une 40 gr. de chlorure de baryum cristallisé, l'autre 50 gr. d'hyposulfite de sodium cristallisé. On recueille la poudre cristalline qui précipite. Après lavage complet à l'eau froide, on la dessèche partiellement sur plaque poreuse, puis à une température de 25-30°. La préparation donne environ 37 gr. de  $S^2O^3Ba, OH^2$  ».

En suivant ce mode opératoire, et en poursuivant le clairçage du produit ainsi qu'il est dit plus haut, nous avons séparé :

|                       |        |                    |         |
|-----------------------|--------|--------------------|---------|
| Cristaux humides..... | 42 gr. | } Eaux-mères ..... | 595 gr. |
| Cristaux secs .....   | 38 gr. |                    |         |

Le sel obtenu est constitué, comme dans le cas précédent, par de l'hyposulfite de baryum monohydraté souillé de 0,063 % de chlorure de sodium.

L'élimination de cette impureté est aussi difficile à réaliser dans ce dernier cas, et exige un traitement identique à celui utilisé ci-dessus.

Il est donc établi que, dans la préparation de l'hyposulfite de baryum par double décomposition entre le chlorure de baryum et l'hyposulfite de sodium, l'emploi d'un excès notable de ce dernier sel est complètement inutile. Par contre, l'obtention d'un produit exempt de chlorure de sodium exige une série de nombreux lavages à l'ébullition, en raison de l'adsorption marquée de ce sel par l'hyposulfite de baryum.

---

## Propriétés de l'hyposulfite de baryum.

### I. — Solubilité.

#### SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE MONOHYDRATÉ.

##### a) Solubilité dans l'eau.

La détermination de cette constante physique a pu être effectuée entre 0° et 100°, en raison de la grande stabilité des solutions saturées de ce sel, même à l'ébullition. Les résultats sont exprimés pour 100 grammes de solution en grammes des sels anhydre et monohydraté, et rassemblés ci-après :

TABLEAU XII.

| Températures | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ba anhydre<br>dans 100 gr.<br>de solution | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ba, OH <sup>2</sup><br>dans 100 gr.<br>de solution |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| + 1° .....   | 0,150                                                                   | 0,161                                                                            |
| 10° .....    | 0,201                                                                   | 0,215                                                                            |
| 19° .....    | 0,254                                                                   | 0,272                                                                            |
| 28° .....    | 0,300                                                                   | 0,322                                                                            |
| 37° .....    | 0,354                                                                   | 0,380                                                                            |
| 43° .....    | 0,389                                                                   | 0,416                                                                            |
| 46°5 .....   | 0,396                                                                   | 0,424                                                                            |
| 54° .....    | 0,447                                                                   | 0,480                                                                            |
| 76°5 .....   | 0,548                                                                   | 0,580                                                                            |
| 80° .....    | 0,561                                                                   | 0,601                                                                            |
| 90° .....    | 0,627                                                                   | 0,672                                                                            |
| 98° .....    | 0,640                                                                   | 0,686                                                                            |

On en déduit que la solubilité du sel monohydraté peut être exprimée ainsi :

| Températures | $\text{S}^2\text{O}_3\text{Ba}, \text{OH}_2$ |
|--------------|----------------------------------------------|
| 1° .....     | 1 p. dans 626 p. d'eau                       |
| 19° .....    | 1 p. — 367 p. —                              |
| 54° .....    | 1 p. — 207 p. —                              |
| 98° .....    | 1 p. — 144 p. —                              |

Les résultats numériques correspondant à la solubilité de ce sel à la température ordinaire sont légèrement supérieurs à ceux donnés par les autres auteurs.

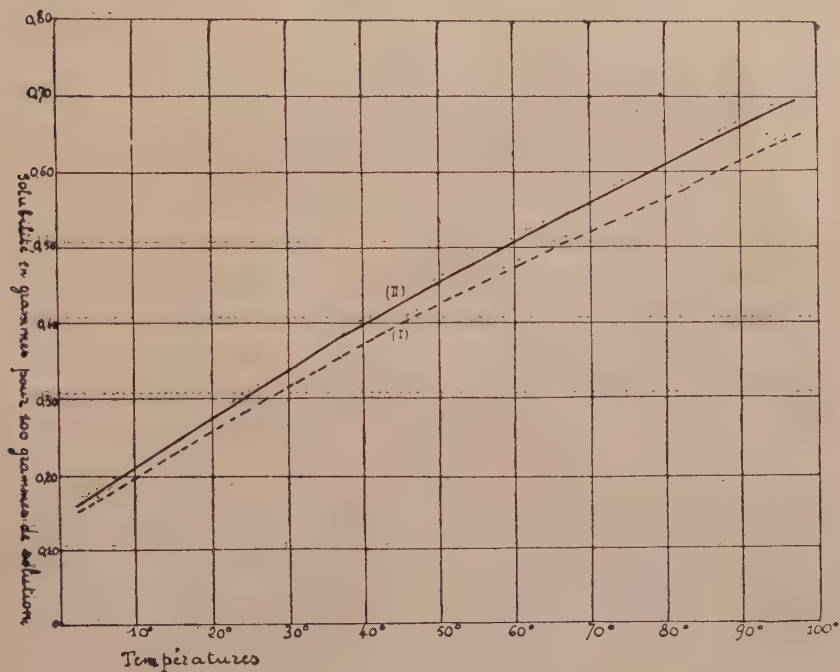


Fig. 4.

Le graphique, représentant la solubilité de l'hyposulfite monohydraté (II) dans l'eau, est constitué par une droite (fig. 4).

#### b) Solubilité dans les dissolvants organiques.

L'hyposulfite de baryum monohydraté est insoluble dans les dissolvants suivants à la température de 20° :

Alcool méthylique, alcool éthylique, sulfure de carbone, chlo-

roforme, benzine, acétone, tétrachlorure de carbone, éther, éther de pétrole.

Dans la glycérine, la solubilité est très faible et de l'ordre de 1 pour 4.000.

## **II. — Etude de la déshydratation de l'hyposulfite de baryum cristallisé.**

Dans l'exposé bibliographique, nous avons constaté de nombreuses divergences touchant la déshydratation de l'hyposulfite de baryum cristallisé. Les expériences qui sont détaillées plus loin ont eu pour objet de déterminer en particulier l'existence du sel anhydre ; elles se rattachent à quatre groupes comprenant l'étude de la déshydratation :

- A) Dans le vide sulfurique et phosphorique ;
- B) En présence d'acide sulfurique de diverses concentrations, à la pression et à la température ordinaires ;
- C) Sous l'action d'une élévation de température à la pression ordinaire ;
- D) Par intervention d'une élévation de température dans le vide.

Ces divers essais ont été effectués à partir d'hyposulfite de baryum monohydraté, desséché sur chlorure de calcium, en suivant une technique identique à celle décrite à propos de l'hyposulfite de strontium.

### **A) DÉSHYDRATATION DANS LE VIDE SUR L'ACIDE SULFURIQUE ET L'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.**

#### **a) Dans le vide sulfurique.**

Température 18°.

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-après :

TABLEAU XIII.

Prises d'essais :

I = 1 gr. 5485

II = 1 gr. 8644

| Durée<br>de la<br>déshydratation | Perte de poids<br>%<br>observée |      | Variation<br>de la<br>composition |                 |
|----------------------------------|---------------------------------|------|-----------------------------------|-----------------|
|                                  | I                               | II   | I                                 | II              |
|                                  |                                 |      | OH <sup>2</sup>                   | OH <sup>2</sup> |
| 1 jour.....                      | 0,59                            | 0,72 | 0,91                              | 0,90            |
| 3 jours .....                    | 0,96                            | 1,72 | 0,77                              | 0,74            |
| 5 — .....                        | 3,03                            | 3,22 | 0,56                              | 0,52            |
| 7 — .....                        | 3,29                            | 3,45 | 0,51                              | 0,49            |
| 12 — .....                       | 3,86                            | 4,05 | 0,43                              | 0,40            |
| 36 — .....                       | 5,49                            | 5,32 | 0,19                              | 0,21            |
| 50 — .....                       | 5,88                            | 5,79 | 0,13                              | 0,14            |
| 80 — .....                       | 5,90                            | 5,83 | 0,12                              | 0,13            |
| 110 — .....                      | 5,90                            | 5,83 | 0,12                              | 0,13            |

Le passage du sel monohydraté au sel anhydre doit théoriquement correspondre à 6,74 %. Le terme de la déshydratation est obtenu après quatre-vingt jours : le sel renferme encore le dixième de son poids d'eau initial.

**b) Dans le vide phosphorique.**

Température : 18°.

Un essai de déshydratation sous vide phosphorique poussé a conduit à un résultat comparable à celui indiqué plus haut. L'état d'hydratation final du sel était de 0,1 molécule d'eau, mais il ne semble pas que le stade correspondant à l'équilibre ait été atteint.

**B) DÉSHYDRATATION A LA PRESSION ORDINAIRE  
EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE DE TITRE VARIABLE.**

Cette série d'essais nous permettra de déterminer la concentration des solutions d'acide sulfurique dont les tensions de vapeur sont en équilibre avec le sel monohydraté à la température moyenne de 18°.

Les résultats obtenus en opérant d'une façon identique à celle décrite antérieurement (p. 35) sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU XIV.

| Concentration en $\text{SO}_4\text{H}_2$ |        | Durée de l'expérience | Nombre de jours pour atteindre l'équilibre | Tension de vapeur en m.m. de Hg | Composition finale du sel | Variation de poids % |
|------------------------------------------|--------|-----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------|
| initiale                                 | finale |                       |                                            |                                 |                           |                      |
| 95,60                                    | 95,00  | 1 an                  | non atteint                                | < 1                             | 0,16                      | 5,65                 |
| 88,80                                    | 88,40  | 6 mois                | do                                         | 1                               | 0,22                      | 5,25                 |
| 80,00                                    | 79,30  | 6 —                   | do                                         | 1                               | 0,30                      | 4,77                 |
| 69,70                                    | 69,50  | 3 —                   | stable                                     | 1,20                            | 1,00                      | 0                    |
| 53,00                                    | 52,80  | 2 —                   | do                                         | 4,50                            | 1,00                      | 0                    |
| 10,00                                    | 9,80   | 2 —                   | do                                         | 14,70                           | 1,00                      | 0                    |
| 1,42                                     | 1,35   | 2 —                   | do                                         | 15,25                           | 1,00                      | 0                    |

L'examen de ce tableau nous permet de considérer l'hypo-sulfite de baryum monohydraté comme stable à la température de  $18^\circ$  dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 1 et 15 mm. de mercure. Il conserve donc normalement à l'air son état d'hydratation.

Placé dans un dessiccateur à acide sulfurique concentré, il perd lentement la plus grande partie de son eau, sans qu'il ait été possible d'obtenir le sel anhydre.

### C) DÉSHYDRATION SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR.

#### a) A l'air.

L'hypo-sulfite de baryum monohydraté peut être maintenu à l'étuve sans perte de poids sensible jusqu'à la température de  $55^\circ$ - $56^\circ$ .

Deux échantillons de ce sel pesant environ 1 gr. sont restés inchangés après un séjour de quarante heures à cette température. A la température de  $60^\circ$ , la déshydratation apparaît nettement, et se poursuit assez lentement pour paraître, sinon se limiter, du moins devenir extrêmement faible après cent quarante heures de chauffe. A ce moment, la diminution de poids atteint 5,50 % alors que pour la formation du sel anhydre, elle devrait être de 6,74 %. La teneur en eau du sel, exprimée en molécule, est de l'ordre de 0 mol. 2.

A partir de  $100^\circ$ , jusqu'à  $160^\circ$ , on observe une perte de poids comparable, qui est obtenue en un temps beaucoup plus court,

n'excédant pas deux ou trois heures. Dans la suite, l'élimination de l'eau restante s'effectue avec une vitesse très ralentie, sans qu'on puisse dépasser une déshydratation totale supérieure à 6,45 %, qui est réalisée après vingt ou trente heures. La composition finale du produit correspond à celle d'un composé retenant 0 mol., 04 d'eau. Jusque là, le sel est parfaitement blanc ; il n'a subi aucune décomposition et il est complètement soluble dans l'eau.

Si l'on porte alors l'hyposulfite à l'étuve à 170°, ce dernier atteint la limite de déshydratation précédente en une dizaine d'heures, puis il prend une teinte grisâtre et, après vingt heures, la perte de poids se limite à 6,75 %. Le produit présente une composition voisine du sel anhydre, mais il est décomposé et contient une faible proportion de soufre et de sulfite.

Ces essais, sur le détail desquels nous n'avons pas insisté, montrent la grande difficulté que présente par ce procédé l'obtention de l'hyposulfite de baryum anhydre, la température de déshydratation totale (en admettant que cette dernière soit possible) étant très voisine de celle du début de décomposition.

#### b) A l'abri de l'air.

N'ayant pu obtenir ainsi l'hyposulfite de baryum anhydre pur, nous avons cherché à mettre en évidence l'existence de ce composé en effectuant la déshydratation du sel monohydraté :

1° Dans le vide phosphorique à chaud ;

2° Dans un courant d'azote sec et privé d'oxygène.

1° *Déshydratation du sel dans le vide phosphorique.* — L'échantillon du sel monohydraté a été placé dans une nacelle, et chauffé dans le vide à la température de 170° dans un appareil identique à celui décrit précédemment (p. 39), l'eau éliminée étant retenue dans un condenseur refroidi au moyen d'air liquide.

Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

|                | Perte de poids<br>observée | Perte de poids<br>% | Perte de poids<br>théorique |
|----------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|
|                |                            |                     | %                           |
|                | —<br>gr.                   | —                   | —                           |
| Après 8 heures | 0,0546                     | 6,15                | 6,74                        |
| — 14 heures    | 0,0576                     | 6,48                |                             |
| — 21 heures    | 0,0586                     | 6,60                |                             |
| — 30 heures    | 0,0599                     | 6,74                |                             |

Le sel obtenu est blanc ; sa composition correspond à celle de l'hyposulfite de baryum anhydre, et il ne renferme pas de trace de sulfite.

Chauffé dans les mêmes conditions à la température de 180°, le sel anhydre précédemment obtenu prend un teinte grisâtre après six heures de séjour à cette température, tandis qu'on observe la distillation de traces de soufre. Le produit est altéré ; il renferme alors 0,70 % de sulfite de baryum et 0,07 % de soufre.

Par déshydratation dans le vide à 170°, il est donc possible d'obtenir l'hyposulfite de baryum anhydre, mais ce composé s'altère déjà nettement à une température légèrement supérieure à celle où il s'est formé.

2° *Déshydratation dans un courant d'azote sec.* La déshydratation, dans ce cas, a été faite dans une atmosphère d'azote exempte d'oxygène, et convenablement desséchée. La prise d'essai est introduite dans un petit tube en U à robinet plongeant dans un bain d'huile porté à 170°, et traversé par un courant lent d'azote. Le tube a été taré plein d'azote, et il en a été de même pour les pesées ultérieures, celles-ci étant faites après retour à la température initiale.

Les variations de poids observées sont consignées ci-après :

|                    |       |                           |                     |
|--------------------|-------|---------------------------|---------------------|
| Prise d'essai..... |       | 0 gr. 9785                |                     |
|                    |       | Perte de poids<br>trouvée | Perte de poids<br>% |
|                    |       | —                         | —                   |
|                    |       | gr.                       |                     |
| Après              | 2 h.  | 0,0619                    | 6,33                |
| —                  | 10 h. | 0,0636                    | 6,50                |
| —                  | 18 h. | 0,0646                    | 6,61                |
| —                  | 26 h. | 0,0653                    | 6,68                |
| —                  | 30 h. | 0,0660                    | 6,75                |

Le résidu est blanc, et ne présente aucune trace d'altération. Il répond à la composition de l'hyposulfite de baryum anhydre.

Ce sel est soluble dans l'eau, et insoluble dans les alcools méthylique et éthylique anhydres, ainsi que dans la plupart des dissolvants organiques usuels.

Maintenu à l'air, il ne se réhydrate que lentement, et ne régénère le monohydrate qu'après un séjour d'un mois dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à la température ordinaire.

En résumé, l'étude de la déshydratation de l'hyposulfite de baryum monohydraté nous a permis d'établir que, si la perte d'eau débute dès 60°, l'élimination totale de celle-ci, sans altération du sel, ne s'effectue qu'avec une extrême lenteur, et n'est obtenue qu'à une température voisine de 170°, soit dans le vide, soit dans un courant de gaz inerte. Le sel anhydre ainsi formé commence lui-même à se décomposer à 180°. Ces observations confirment en partie celles trouvées par RAMMELSBURG, et apparaissent en désaccord avec les résultats des autres auteurs.

### III. — Décomposition de l'hyposulfite de baryum sous l'action de la chaleur dans le vide.

Nos expériences sur ce sel sont comparables à celles décrites précédemment à propos de la décomposition par la chaleur de l'hyposulfite de strontium (p. 39). Elles comportent deux groupes d'essais effectués :

- A) dans le vide ;
- B) à l'air.

#### A) DÉCOMPOSITION DANS LE VIDE.

L'appareillage est identique à celui décrit antérieurement (p. 39). L'échantillon de sel chauffé est constitué par de l'hyposulfite de baryum débarrassé de la majeure partie de son eau. par déshydratation prolongée à l'étuve à 160°. Sa composition est la suivante :

|                  |         |
|------------------|---------|
| $S^2O^3Ba$ ..... | 99,66 % |
| $OH^2$ .....     | 0,34 %  |

*Expérience I.* — Une expérience d'exploration a d'abord été faite en chauffant graduellement une prise d'essai du produit ci-dessus de 170° à 950°, à raison de 50° par demi-heure. Cette dernière température a été maintenue ensuite pendant quatre heures, la durée totale de l'essai étant de douze heures.

La distillation du soufre commence vers 180°, puis va en augmentant jusque vers 38°. A ce moment, on voit apparaître un léger dégagement de gaz dont le volume s'accroît très lente-

ment jusque vers 700°, sans augmenter sensiblement dans la suite entre 700° et 900°.

En fin d'expérience, nous avons remarqué qu'une partie du résidu était projetée, au dehors de la nacelle, dans toute la partie chauffée du tube. Les bords de celle-ci étaient également recouverts de fines particules blanchâtres, comme si le sel avait grimpé le long des parois au cours de la chauffe.

Nous ajouterons, dès maintenant que ce phénomène s'est produit dans tous nos essais, mais plus particulièrement lors des opérations faites aux températures les plus élevées. Aussi, la détermination du poids du résidu a-t-elle nécessité quelques précaution ayant pour objet de réunir l'ensemble des particules projetées au résidu restant dans la nacelle, afin d'éviter toute cause d'erreur par perte de matière.

*Résultats de l'essai :*

| Prise d'essai | Poids<br>après expérience | Souffre libéré | SO <sub>2</sub> dégagé            |
|---------------|---------------------------|----------------|-----------------------------------|
| 0 gr. 7750    | 0 gr. 6684                | 0 gr. 099      | 1 cm <sup>3</sup> 7 (0 gr. 002 S) |

Le résidu blanc contenu dans la nacelle est un mélange de sulfate et de sulfure de baryum avec un peu d'oxyde de baryum. Sa composition est la suivante :

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| OBa .....                | 0,010 |
| SBa .....                | 0,095 |
| SO <sup>4</sup> Ba ..... | 0,563 |

La décomposition de l'hyposulfite de baryum dans le vide semble donc s'effectuer en deux temps, suivant un processus comparable à celui observé déjà pour le sel de strontium : le premier correspondant à une libération de soufre sans dégagement d'anhydride sulfureux, et s'effectuant au-dessous de 380°, le deuxième se poursuivant à une température supérieure avec apparition d'un faible dégagement de gaz sulfureux.

De nouvelles expériences ont été alors effectuées au-dessous et au-dessus de 380°, afin de préciser le mécanisme de la réaction de décomposition.

*Expérience à 300°.* — La température de 300° a été atteinte en vingt minutes.

Durée de l'essai : 7 heures.

| Prise d'essai |      | Soufre libéré | Résidu |       |                                   | S              | Ba    |
|---------------|------|---------------|--------|-------|-----------------------------------|----------------|-------|
| gr.           | gr.  | gr.           | gr.    |       |                                   | gr.            | gr.   |
| 1,1546        | { S  | 0,2955        | 0,141  | 1,011 | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ba. | 0,030, soit    | 0,007 |
|               | { Ba | 0,633         |        |       | SO <sup>3</sup> Ba                | 0,975          | 0,144 |
|               |      |               |        |       | SBa                               | Traces         | 0,615 |
|               |      |               |        |       | SO <sup>4</sup> Ba                | d <sup>o</sup> |       |

La plus grande partie de l'hyposulfite de baryum initial s'est décomposée suivant l'équation :



Le résidu, au sortir du tube de quartz, présente une très faible odeur d'hydrogène sulfuré, due à la présence d'une trace de sulfure de baryum.

#### Expérience à 380° :

Durée de la montée ..... 10 minutes

Durée de la chauffe ..... 7 heures

| Prise d'essai |      | Soufre libéré | So <sup>2</sup> dégagé | Résidu |        |                                  | S              | Ba    |
|---------------|------|---------------|------------------------|--------|--------|----------------------------------|----------------|-------|
| gr.           | gr.  | gr.           | cm <sup>3</sup>        | gr.    |        |                                  | gr.            | gr.   |
| 0,678         | { S  | 0,173         | 0,082                  | 0,5    | 0,5822 | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ba | 0,010          | 0,002 |
|               | { Ba | 0,371         |                        |        |        | OBa                              | Traces         | —     |
|               |      |               |                        |        |        | SO <sup>3</sup> Ba               | 0,563          | 0,080 |
|               |      |               |                        |        |        | SBa                              | Traces         | 0,355 |
|               |      |               | (soit 0,0007 S)        |        |        | SO <sup>4</sup> Ba               | d <sup>o</sup> |       |

En fin d'expérience, il reste un peu d'hyposulfite de baryum non décomposé, mais la presque totalité du sel initial a été transformée, comme dans le cas précédent, en soufre et sulfite de baryum. On voit cependant apparaître ici une très faible réaction secondaire qui a donné naissance à un peu d'anhydride sulfureux et d'oxyde de baryum, en même temps qu'à du sulfure et à du sulfate de baryum.

*Expérience à 650°* — La température de 650° a été atteinte en vingt minutes, et maintenue pendant sept heures.

| Prise d'essai |      | Soufre libéré | SO <sup>2</sup> dégagé | Résidu    |        | S                  | Ba     |        |        |
|---------------|------|---------------|------------------------|-----------|--------|--------------------|--------|--------|--------|
| gr.           | gr.  | gr.           | cm <sup>3</sup>        | gr.       | gr.    | gr.                | gr.    |        |        |
| 0,8846        | { S  | 0,227         | 0,107                  | 1,3       | 0,7576 | OBa                | 0,0086 | 0,0079 |        |
|               | { Ba | 0,4867        |                        |           |        | SO <sup>3</sup> Ba | 0,322  | 0,047  | 0,203  |
|               |      |               |                        |           |        | SBa                | 0,083  | 0,016  | 0,067  |
|               |      |               |                        |           |        | SO <sup>4</sup> Ba | 0,343  | 0,047  | 0,2016 |
|               |      |               |                        | (soit     |        |                    |        |        |        |
|               |      |               |                        | 0,0017 S) |        |                    |        |        |        |

On peut déduire de ces résultats numériques les rapports atomiques suivants :

|                                                                 | S libéré<br>S initial | S du SO <sup>4</sup> Ba<br>S du SBa | S du SO <sup>2</sup><br>Ba du OBa |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Trouvé .....                                                    | 0,47                  | 2,93                                | 1                                 |
| Théorie pour :                                                  |                       |                                     |                                   |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ba = S + SO <sup>3</sup> Ba ..... | 0,50                  |                                     |                                   |
| 4 SO <sup>3</sup> Ba = SBa + 3 SO <sup>4</sup> Ba .....         |                       | 3                                   |                                   |
| SO <sup>3</sup> Ba = OBa + SO <sup>2</sup> .....                |                       |                                     | 1                                 |

Les produits caractérisés sont les mêmes que ceux obtenus à 380°.

L'hyposulfite initial a complètement disparu, en donnant naissance à du soufre et à du sulfite de baryum dont la plus grande partie a fourni du sulfate et du sulfure de baryum, ainsi que le représente l'équation suivante :



Le dégagement gazeux observé reste toujours très peu important, et semble dû à un autre mode de décomposition, d'ailleurs infime, du sulfite formé, avec production d'anhydride sulfureux et d'oxyde de baryum, ainsi que le représente la formule :



### Expérience à 900° :

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| Durée de la montée ..... | 45 minutes |
| Durée de l'essai .....   | 7 heures   |

| Prise d'essai |      | Soufre libéré | SO <sup>2</sup> dégagé          | Résidu |     | S                  | Ba     |        |       |
|---------------|------|---------------|---------------------------------|--------|-----|--------------------|--------|--------|-------|
| gr.           | gr.  | gr.           | gr.                             |        | gr. | gr.                | gr.    |        |       |
| 1,322         | { S  | 0,339         | 2 cm <sup>3</sup><br>(0,0028 S) | 1,1296 | {   | OBa                | 0,0136 | 0,0122 |       |
|               | { Ba | 0,727         |                                 |        |     | SBa                | 0,214  | 0,041  | 0,173 |
|               |      |               |                                 |        |     | SO <sup>4</sup> Ba | 0,902  | 0,1238 | 0,530 |
|               |      |               |                                 |        |     |                    |        |        |       |

d'où les rapports atomiques suivants :

|                                   | $\frac{S \text{ libéré}}{S \text{ initial}}$ | $\frac{S \text{ du } SO^4Ba}{S \text{ du } SBa}$ | $\frac{S \text{ du } SO^2}{Ba \text{ du } OBa}$ |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Trouvé.....                       | 0,49                                         | 3,02                                             | 1                                               |
| Théorie pour :                    |                                              |                                                  |                                                 |
| $S^2O^3Ba = S + SO^3Ba$ .....     | 0,50                                         |                                                  |                                                 |
| $4 SO^3Ba = SBa + 3 SO^4Ba$ ..... |                                              | 3,00                                             |                                                 |
| $SO^3Ba = SO^2 + OBa$ .....       |                                              |                                                  | 1                                               |

La quantité d'anhydride sulfureux formée reste minime. Le résidu ne contient plus de sulfite de baryum. Ce composé intermédiaire s'est transformé presque intégralement selon la relation indiquée déjà plus haut :



L'ensemble de la réaction s'est effectué d'une façon identique à celle observée à 650°, avec une vitesse plus grande.

Des essais précédents, il résulte que l'hyposulfite de baryum se décompose sous l'action de la chaleur dans le vide selon le processus suivant :

a) Un premier stade, observé dès 180°, correspond au départ des dernières traces d'eau qu'il renferme, et à un début d'altération avec formation de soufre et de sulfite de baryum. Il se poursuit ainsi jusqu'à une température voisine de 300°, suivant l'équation :



b) A partir de 380°, et d'une façon très nette vers 600°, on observe une réaction secondaire, due à une transformation du sulfite de baryum qui a pris naissance en sulfate et soufre, ainsi que le représente la formule ci-après :



c) A une température extrêmement voisine de la précédente, on voit apparaître, aux dépens du sulfite de baryum, un léger dégagement d'anhydride sulfureux, avec production correspondante d'oxyde de baryum selon la réaction :



D'ailleurs celle-ci reste toujours très limitée, même à haute température. Le sulfite de baryum intermédiairement obtenu se transforme vers  $900^{\circ}$  presque entièrement suivant l'équation (2).

Le mécanisme de la décomposition de l'hyposulfite de baryum sous l'influence de la chaleur est comparable à celui observé déjà dans les cas des hyposulfites de calcium et de strontium, à cette différence près que le dégagement gazeux d'anhydride sulfureux apparaît ici comme très faible, et à une température nettement plus basse.

### B) DÉCOMPOSITION A L'AIR.

Sous l'influence de la chaleur et à l'air, on observe le même mode de décomposition que dans le vide.

Vers  $175^{\circ}$ , le sel commence à s'altérer lentement en donnant du soufre et du sulfite de baryum, et en perdant les quelques centièmes d'eau qu'il renferme encore.

Chauffé vers  $400^{\circ}$ , il se détruit complètement en fournissant du soufre, qui s'oxyde avec production de gaz sulfureux, et un résidu de sulfure de baryum ; ce dernier composé se transforme ensuite lentement en sulfate.

Si l'on élève la température vers  $700^{\circ}$ , on n'obtient finalement que du sulfate de baryum contenant un peu de sulfure.

En résumé, les recherches poursuivies sur l'hyposulfite de baryum nous ont permis :

- 1<sup>o</sup> de montrer la nécessité d'un lavage prolongé à chaud pour avoir, par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de baryum, un sel privé de chlorure de sodium ;
  - 2<sup>o</sup> de déterminer sa solubilité dans l'eau ;
  - 3<sup>o</sup> d'établir le mode de décomposition de ce sel sous l'action de la chaleur dans le vide.
-

# HYPOSULFITE DE MAGNÉSIUM

---

## Historique

---

Les travaux de HERSCHELL (3) ont inauguré la série de recherches sur l'hyposulfite de magnésium. La préparation indiquée par cet auteur consiste à faire bouillir le sulfite de magnésium avec de la fleur de soufre. Le sel obtenu est très soluble, mais ne paraît pas déliquescent.

BERZÉLIUS fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans une dissolution aqueuse de sulfure sulfuré de magnésium jusqu'à décoloration. Il obtient aussi une solution de ce sel en faisant digérer avec de la fleur de soufre un liquide contenant du sulfite de magnésium dissous à la faveur d'un léger excès de gaz sulfureux. Les cristaux obtenus par évaporation des liqueurs répondent à la formule d'un hexahydrate, et sont constitués par de petits prismes rectangulaires ayant pour sommet les bases d'un octaèdre. Ils sont stables à l'air, facilement solubles dans l'eau. L'addition d'alcool aux solutions aqueuses concentrées d'hyposulfite de magnésium ne sépare pas le sel à l'état de cristaux, mais seulement d'un liquide très dense.

La préparation donnée par RAMMELSBERG (7), en 1842, est semblable à celle indiquée par HERSCHELL. Le liquide est évaporé de préférence sur l'acide sulfurique. Les cristaux rhombiques obtenus contiennent six molécules d'eau dont ils perdent sensiblement la moitié par chauffage à 170°. A température plus élevée, le sel se décompose sans qu'il soit possible de l'obtenir anhydre ; il y a élimination d'eau, de soufre et de l'anhydride sulfureux. Le résidu blanc est constitué par un mélange de sulfite, sulfate et oxyde de magnésium.

En 1860, un nouveau mode d'obtention du sel est indiqué par LIEBIG et KOPP (29). On fait digérer longtemps, à une tempé-

(29) LIEBIG et KOPP. *Jahr.*, p. 191 ; 1860, d'après STAGER et RUSS, *Feitch. Pharm.*

rature modérée, du sulfate de magnésium dissous dans cinq fois son poids d'eau avec une quantité équimoléculaire d'hyposulfite de baryum. La solution filtrée est évaporée à 25°C. Les cristaux purs obtenus possèdent la formule :  $S^2O^3Mg, 6 OH^2$ . D'après ces auteurs, lorsqu'on fait bouillir du sulfite de magnésium avec du soufre, le sel isolé est souillé de sulfite et sulfate de magnésium.

Ce composé est également préparé au moyen d'une double décomposition par LETTS (9), en 1870. L'hyposulfite de strontium ajouté en proportion équimoléculaire à une solution de sulfate de magnésium produit du sulfate de strontium qu'on sépare, et de l'hyposulfite de magnésium soluble. L'évaporation de la liqueur donne des touffes de plaques prismatiques transparentes et incolores. Par chauffage à 100°, l'hyposulfite de magnésium hexahydraté perd une quantité d'eau un peu supérieure à la moitié de celle qu'il contient initialement. A température plus élevée, le produit se décompose. Il y a départ d'eau, de soufre et d'anhydride sulfureux ; le résidu contient de la magnésie, du sulfite et du sulfate de magnésium.

En 1889, FOCK et KLUSS (30) l'obtiennent en mélangeant deux solutions d'hyposulfite de baryum et de sulfate de magnésium, puis en évaporant la liqueur séparée par filtration. Les cristaux isolés appartiennent au système rhombique pyramidal.

La détermination de la densité de ce sel est due à CLARKE (23), qui a donné la valeur suivante :  $D_{+18} = 1,818$ .

Un composé d'addition de l'hyposulfite de magnésium avec l'hexaméthylène-tétramine est obtenu par CALZOLARI (31) en 1913. Les cristaux formés sont rhomboïdaux et répondent à la formule :  $S^2O^3Mg, 8 (OH^2), (CH^2)^6N^4$ .

En 1931, CARLSOLN et WERNER (32) étudiant l'action de l'iode en solution benzénique sur les hydrates fournis par les hyposulfites en général, et par l'hyposulfite de magnésium en particulier, établissent que le métalloïde n'agit qu'en phase solide sur des sels présentant un état d'hydratation déterminé. Au cours de ce travail, ils préparent le sel à 6  $(OH^2)$  par double décomposition entre l'hyposulfite de strontium et le sulfate de magnésium. La solution filtrée est évaporée d'abord au bain-marie, puis sur

(30) FOCK et KLUSS, *Ber.*, t. 22, p. 3.311 ; 1889.

(31) CALZOLARI, *Atti accad. Lincei*, 22, I, p. 797 ; 1913.

(32) CARLSOLN et WERNER, *Z. anorg. Ch.*, t. 197, p. 179 ; 1931.

chlorure de calcium dans le vide. Les cristaux isolés, essorés entre papier filtre, et séchés sur l'anhydride phosphorique pendant une nuit, sont constitués par de l'hyposulfite de magnésium et 0,19 % de soufre. Ce sel réagit sur la solution benzénique d'iode, alors que le sel trihydraté (dont l'existence est admise) serait sans action. A la vérité, ces deux auteurs n'ont pas réussi à préparer à l'état de pureté l'hyposulfite de magnésium à 3 ( $\text{OH}^2$ ) car, par déshydratation progressive dans le vide phosphorique, l'hexahydrate se décompose partiellement, avec formation notable de soufre et de sulfite de magnésium.

La même année, JINOT (33), dans une étude consacrée essentiellement à l'action de l'hyposulfite de magnésium contre le choc anaphylactique, donne quelques indications sur la solubilité de ce sel dans l'eau et dans l'alcool éthylique à la température ordinaire. L'hyposulfite de magnésium à 6 ( $\text{OH}^2$ ), déclare l'auteur, est soluble dans l'eau, mais ne se dissout, ni dans l'alcool à 95°, ni dans l'alcool à 80°. Dans les alcools à 70°, 65°, 60° et 55°, le sel passe en solution, mais la liqueur saturée se sépare bientôt en deux couches d'indice de réfraction différent. La partie inférieure présente une concentration saline bien plus grande que la partie supérieure. Ce phénomène ne se produit pas avec les alcools à 50°, 40° et 30°, bien qu'il y ait dissolution du sel. L'addition d'alcool à 95° à une solution aqueuse saturée d'hyposulfite de magnésium provoque la précipitation de cristaux d'hyposulfite hexahydraté dont le poids est proportionnel à la quantité d'alcool ajoutée.

Enfin, en 1933, PORTILLO (34) étudie les propriétés d'un hyposulfite de magnésium, préparé par double décomposition entre sulfate de magnésium et hyposulfite de strontium. L'hexahydrate cristallisé, stable normalement à l'air, commence à perdre son eau vers 40°, pour donner à 60° le sel à 3 ( $\text{OH}^2$ ), qui se détruit lui-même à température plus élevée. Le trihydrate pulvérulent et blanc donne avec l'eau une solution toujours opalescente; abandonné à l'air, il se transforme rapidement en hexahydrate. L'auteur publie les résultats numériques suivants pour la solubilité dans l'eau de l'hexahydrate, les solutions aqueuses saturées étant instables au-dessus de 60° :

(33) JINOT. Thèse Doct. Univ. Lyon (Pharmacie); 1931.

(34) PORTILLO. *Rev. Acad. Cienc.*, Madrid, t. 30, p. 577; 1933.

|                                                                |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Températures .....                                             | 0°    | 13°7  | 30°5  | 40°5  |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) % ..... | 56,19 | 60,37 | 61,51 | 65,11 |

La lecture de cet historique montre l'imprécision de nos connaissances sur la préparation du sel lui-même, et sur ses principales propriétés : état d'hydratation, solubilité dans l'eau et les dissolvants organiques, stabilité du sel sous l'action de la chaleur, autant de points que nous nous sommes efforcé d'éclaircir dans les chapitres qui vont suivre.

---

## Etude des procédés de préparation.

---

Ce chapitre comporte deux paragraphes ayant trait à deux méthodes d'obtention de l'hyposulfite de magnésium :

- A. — Préparation à partir du sulfite de magnésium et du soufre au sein de l'eau à l'ébullition.
- B. — Double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure du magnésium en solution aqueuse.

Nous laisserons de côté les procédés qui utilisent la double décomposition entre le sulfate de magnésium et les hyposulfites de baryum ou de strontium, dont l'étude ne présente qu'un intérêt très secondaire.

### **A. — Préparation de l'hyposulfite de magnésium à partir du sulfite de magnésium et du soufre.**

Cette méthode de préparation n'a jamais été décrite avec beaucoup de détails par les différents auteurs. JINOT (33) obtient l'hyposulfite de magnésium « en faisant passer un courant d'acide hydrosulfurique dans une bouillie de carbonate de magnésium et d'eau. L'excès de gaz sulfureux présent dans la solution « donne en même temps du bisulfite  $(\text{SO}^3\text{H})^2\text{Mg}$  qui est soluble. « Le sulfite peu soluble se dépose au fond du vase sous forme de « petits cristaux. On filtre, et le filtrat contenant du bisulfite est « évaporé à sec et chauffé. Il se décompose en donnant du sulfite.



« Le sulfite provenant de ces deux sources est mis en suspension dans l'eau et additionné de soufre sublimé. Le mélange

« est porté à l'ébullition en agitant. Le soufre se dissout en « donnant de l'hyposulfite. Nous obtenons ainsi une solution « d'hyposulfite de magnésium contenant un excès de soufre et « divers produits de décomposition. La solution est concentrée, « filtrée à chaud et mise à cristalliser par refroidissement. Le « produit est enfin purifié par dissolution et cristallisation successives ».

L'étude de cette préparation, rappelant celles données déjà par HERSCHELL, puis par BERZELIUS, a retenu notre attention, et nous a permis de préciser le mode opératoire conduisant à un sel aussi pur que possible dans des conditions de rendement les meilleures.

Dans une série d'essais préliminaires, dont nous ne donnerons pas le détail, nous avons reconnu que le mode opératoire décrit par JINOR conduisait à une solution d'hyposulfite de magnésium contenant en particulier une proportion importante de sulfate. La concentration de cette dernière abandonne par refroidissement un sel renfermant une quantité notable de cette impureté, dont la purification complète, en raison de l'extrême solubilité de l'hyposulfite de magnésium, est très difficile. Il résulte de nos recherches que la préparation d'un produit exempt de sulfate nécessite d'utiliser comme matière première une solution d'hyposulfite de magnésium aussi pure que possible.

Nous avons reconnu que la présence du sulfate devait être attribuée à une oxydation du sulfite. Cette altération s'effectue avec une grande facilité au cours des manipulations de ce sel à l'air (essorage, filtration, etc...) et tout particulièrement lorsqu'il provient de la décomposition d'une solution de bisulfite de magnésium.

Pour ces raisons, il est important :

- 1<sup>o</sup> D'éviter la formation de bisulfite de magnésium dans la solution ;
- 2<sup>o</sup> De réaliser l'ensemble de la préparation, autant que possible, à l'abri de l'air ;
- 3<sup>o</sup> De choisir les quantités des matières réagissantes de façon que la solution froide d'hyposulfite de magnésium soit aussi concentrée que possible, tout en restant stable à l'ébullition.

Le procédé de préparation établi selon ces données, et qui nous a fourni les meilleurs résultats, est décrit ci-après.

#### PRÉPARATION.

Une prise d'essai de carbonate basique de magnésium (hydrocarbonate) est placée dans un ballon avec un volume égal de billes de verre (\*), et délayée dans six fois son poids d'eau distillée bouillie. Le col du récipient est muni d'un bouchon porteur de deux tubulures reliées l'une à un siphon d'anhydride sulfureux, l'autre à un flacon laveur à soude diluée par l'intermédiaire d'un réfrigérant ascendant. On fait alors passer, en agitant continuellement, un courant de gaz sulfureux dont le débit est réglé de telle façon que la totalité de ce dernier soit dissoute. Le carbonate se décompose avec dégagement d'anhydride carbonique, la liqueur s'échauffe et la suspension initiale donne naissance peu à peu à une solution de sulfite de magnésium qui laisse déposer rapidement une masse de petits cristaux. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que la solution surnageante possède une très légère acidité au tournesol. Dans ces conditions, une petite quantité d'hydrocarbonate de magnésium échappe à la combinaison, par suite d'un enrobage de ce dernier par le sulfite de magnésium formé. La réaction s'effectue avec production de sulfite neutre, selon l'équation :



A la suspension de sulfite de magnésium ainsi préparée, on ajoute une quantité de soufre lavé employé en léger excès et délayé dans deux fois et demie son poids d'eau, et l'on porte le tout à l'ébullition à reflux pendant deux heures, en agitant surtout au début de l'opération. Le soufre disparaît en grande partie et, finalement, on obtient une solution d'hyposulfite de magnésium laissant déposer l'excès de soufre mis en œuvre, et la petite quantité d'hydrocarbonate de magnésium qui n'a pas réagi dans le premier temps de la préparation. La masse est

(\*) L'addition de billes de verre facilite la division des particules solides en suspension au cours de l'agitation, en particulier lors du début du deuxième temps de l'opération ; au contact du soufre, les cristaux de sulfite de magnésium ont tendance à s'agglomérer par formation d'une masse solide d'hyposulfite de magnésium.

abandonnée à elle-même à la température ordinaire, et la solution filtrée est concentrée au bain-marie vers 55° jusqu'à début de cristallisation. L'hyposulfite de magnésium se dépose à l'état cristallisé au cours du refroidissement, pendant lequel une agitation continuelle est entretenue. Le produit obtenu est essoré sur büchner, claircé avec le quart de son poids d'eau distillée utilisé en trois fois. La purification finale est effectuée par une nouvelle cristallisation.

A titre d'exemple, nous donnons le détail d'une opération :

*Matières premières mises en œuvre.*

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| Hydrocarbonate de magnésie (1) .....                              | 50 gr. 50 |
| correspondant à 20,25 de OMg. et à 122,25 de $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$ |           |
| Eau distillée bouillie .....                                      | 300 gr.   |
| SO <sup>2</sup> absorbé .....                                     | 28 gr.    |

On ajoute ensuite une bouillie faite avec :

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Soufre lavé .....   | 20 gr. |
| Eau distillée ..... | 50 gr. |

Ebullition de deux heures puis repos de douze heures et filtration.

| Résidu Insoluble            |          |           | Solution                                    |         |
|-----------------------------|----------|-----------|---------------------------------------------|---------|
| 11 gr. { S.....             | 5 gr. 35 | 410 gr.   | { 107 gr. 50 de $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$ , soit | 26,25 % |
| { OMg .                     | 2 gr. 09 | D = 1,130 | { 1 gr. 33 de $SO^4Mg, 7 (OH^2)$ , soit     | 0,32 %  |
| (à l'état d'hydrocarbonate) |          |           |                                             |         |

L'hydrocarbonate de magnésium résiduel peut être utilisé dans une nouvelle préparation ; il en résulte que le rendement, au lieu d'être de 88 % par rapport à la magnésie mise en œuvre, est en réalité de 99 %, si l'on tient compte seulement de la magnésie transformée en sulfite.

Les solutions d'hyposulfite de magnésium sont ensuite évaporées à 50-55° au bain-marie jusqu'à début de cristallisation.

Par refroidissement de la masse vers 5°, et agitation continue, on sépare un produit finement cristallisé :

(\*) L'hydrocarbonate de magnésie utilisé titrait 40,06 de OMg. et ne contenait que des traces de sulfate.

|                     |        |                     |                                                                                                                                                                           |
|---------------------|--------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cristaux humides..  | 52 gr. | Eaux-mères. 106 gr. | $\left\{ \begin{array}{l} 59 \text{ gr. de } S^2O^3Mg, 6 (OH^2) \\ \text{soit } 55,6 \% \\ 1,21 \text{ de } SO^4Mg, 7 (OH^2) \\ \text{soit } 1,14 \% \end{array} \right.$ |
| Cristaux secs ..... | 48 gr. |                     |                                                                                                                                                                           |

Ces cristaux possède la composition suivante :

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$ ..... | 99,75 |
| $SO^4Mg, 7 (OH^2)$ .....   | 0,25  |

On obtient donc de premier jet un sel titrant 99,75 % de  $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$  avec un rendement voisin de 45 %.

Une nouvelle évaporation des eaux-mères au bain-marie donne :

|                     |          |                    |                                                                                                                                                                             |
|---------------------|----------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cristaux humides..  | 31 gr.   | Eaux-mères. 56 gr. | $\left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ gr. 5 de } S^2O^3Mg, 6 (OH^2) \\ \text{soit } 54,4 \% \\ 2,17 \text{ de } SO^4Mg, 7 (OH^2) \\ \text{soit } 3,87 \% \end{array} \right.$ |
| Cristaux secs ..... | 28 gr. 1 |                    |                                                                                                                                                                             |

Le produit isolé est un peu moins pur que le premier, et contient 0,45 de sulfate de magnésium.

Le rendement des deux opérations correspond sensiblement à 71 % d'un sel à 99,7 environ de  $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$ .

*Purification du sel.* — La purification complète par cristallisation de l'hyposulfite de magnésium provenant de l'expérience précédente nécessite deux opérations successives. Le poids de sel pur exempt de sulfate obtenu à partir de 82 gr. est voisin de 16 gr., ce qui correspond à un rendement relativement faible et de l'ordre de 15 %.

Nous avons constaté qu'il est beaucoup plus avantageux d'éliminer les impuretés apportées par les eaux-mères en mouillant le sel au moyen d'un clairçage convenable sur büchner. A cet effet, l'hyposulfite humide, isolé ainsi qu'il est dit plus haut, et dont le poids est de 83 gr., est claircé au total avec le cinquième de son poids d'eau distillée, utilisé en trois fois, chaque traitement étant suivi d'un essorage complet. On a ainsi :

|                     |        |                    |                                                                                                                                                                               |
|---------------------|--------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cristaux humides..  | 58 gr. | Eaux-mères. 41 gr. | $\left\{ \begin{array}{l} 24 \text{ gr. de } S^2O^3Mg, 6 (OH^2) \\ \text{soit } 58,5 \% \\ 0 \text{ gr. 24 de } SO^4Mg, 7 (OH^2) \\ \text{soit } 0,58 \% \end{array} \right.$ |
| Cristaux secs ..... | 52 gr. |                    |                                                                                                                                                                               |

Le sel ainsi préparé peut être considéré comme pur, sa teneur en sulfate de magnésium cristallisé étant inférieure à 0,01 % limite de sensibilité de l'essai utilisé pour la caractérisation de cette impureté (\*). Le rendement réalisé avec ce mode opératoire de purification est alors de l'ordre de 50 %.

L'hyposulfite de magnésium se présente sous forme d'une poudre cristalline, stable à l'air, entièrement soluble dans l'eau, exempte de sulfite. Sa composition répond à celle de l'hexahydrate, ainsi que le montre l'analyse suivante :

|                                    | I     | II    | Théorie<br>pour<br>( $\text{S}_2\text{O}_3\text{Mg} \cdot 6 \text{OH}_2$ ) |
|------------------------------------|-------|-------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\text{S}^2\text{O}_3\%$ .....     | 45,75 | 45,91 | 45,80                                                                      |
| $\text{Mg} \%$ .....               | 9,99  | 10,04 | 10,02                                                                      |
| $\text{OH}^2 \%$ (par diff.) ..... | 44,26 | 44,05 | 44,17                                                                      |

La préparation de l'hyposulfite de magnésium à partir d'hydrocarbonate de magnésium, d'anhydride sulfureux et de soufre, peut donc être effectuée dans des conditions convenables de pureté et de rendement au moyen du mode opératoire que nous avons nettement établi.

### B. — Préparation de l'hyposulfite de magnésium par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de magnésium.

En dehors de la préparation de l'hyposulfite de magnésium à partir du sulfite de magnésium, nous avons pensé qu'il serait peut-être possible d'obtenir plus rapidement ce produit par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de magnésium.

L'étude de ce procédé exige la connaissance de la solubilité dans l'eau du système :

(\*) La méthode de caractérisation des sulfates dans l'hyposulfite de magnésium que nous avons utilisée est la suivante :

A 1 cmc. d'une solution d'hyposulfite de magnésium cristallisé à 25 %, on ajoute une quantité suffisante d'iode N/10 pour avoir une transformation complète en tétrathionate (soit environ 10 cmc.), puis 0,5 de chlorure de baryum à 10 %. Si, au bout de dix minutes, on ne constate ni louche, ni précipité, le sel initial contient moins de 0,01 % de  $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7 (\text{OH}^2)$ . L'apparition d'un précipité après plusieurs heures serait due à une décomposition du tétrathionate de baryum formé.

## Hyposulfite de magnésium — Chlorure de sodium

qui doit être celui qui prend naissance pour une double décomposition complète entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de magnésium.

La méthode suivie est comparable à celle décrite pour la préparation de l'hyposulfite de strontium : on introduit dans un flacon à large ouverture un excès d'hyposulfite de magnésium et de chlorure de sodium en présence d'eau distillée bouillie, et on effectue sur les solutions saturées à diverses températures des prises d'essai où l'on dose les ions  $S_2O_3$  et  $Cl$ .

D'autre part, un échantillon de chaque solution saturée est évaporé à poids constant sur chlorure de calcium ou à l'étuve à  $45^\circ$  ; le résidu pesé doit être constitué par un mélange de chlorure de sodium et d'hyposulfite de magnésium hexahydraté, qui est l'hydrate stable dans ces conditions. Les différentes déterminations, effectuées à diverses températures, nous ont donné une série de résultats qui nous a permis de tracer les courbes de solubilité correspondantes, et de comparer, dans chaque cas, le poids des résidus d'évaporation et la somme des sels dosés volumétriquement.

Ces données sont réunies dans le tableau XV et se rapportent à des températures inférieures à  $+ 50^\circ$ , l'hyposulfite de magnésium en solution se décomposant vers  $60^\circ$ .

TABLEAU XV.

| Température        | Dosages                                        |                                    |                                                            | Poids du résidu d'évaporation à $45^\circ$ de 100 gr. de solution |
|--------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                    | $S_2O_3Mg,6(OH_2)$<br>dans 100 gr. de solution | $ClNa$<br>dans 100 gr. de solution | $S_2O_3Mg,6(OH_2)$<br>+ $ClNa$<br>dans 100 gr. de solution |                                                                   |
| $+ 2^\circ$ .....  | 38,75                                          | 13,02                              | 51,77                                                      | 51,30                                                             |
| $10^\circ$ .....   | 41,64                                          | 12,58                              | 54,22                                                      | 53,70                                                             |
| $22^\circ 5$ ..... | 46,51                                          | 11,48                              | 57,99                                                      | 57,25                                                             |
| $28^\circ$ .....   | 48,91                                          | 11,20                              | 60,11                                                      | 59,60                                                             |
| $36^\circ$ .....   | 52,64                                          | 10,82                              | 63,46                                                      | 63,10                                                             |
| $46^\circ 5$ ..... | 57,00                                          | 9,75                               | 66,75                                                      | 66,30                                                             |
| $50^\circ$ .....   | 58,36                                          | 9,46                               | 67,82                                                      | 67,75                                                             |
| $50^\circ 5$ ..... | 58,80                                          | 9,30                               | 68,10                                                      | 67,90                                                             |

Les graphiques représentant les solubilités totales, déterminées expérimentalement d'une part, et calculées, d'autre part, en se

basant sur la seule existence d'hyposulfite de magnésium et de chlorure de sodium en solution, sont à peu près superposables.

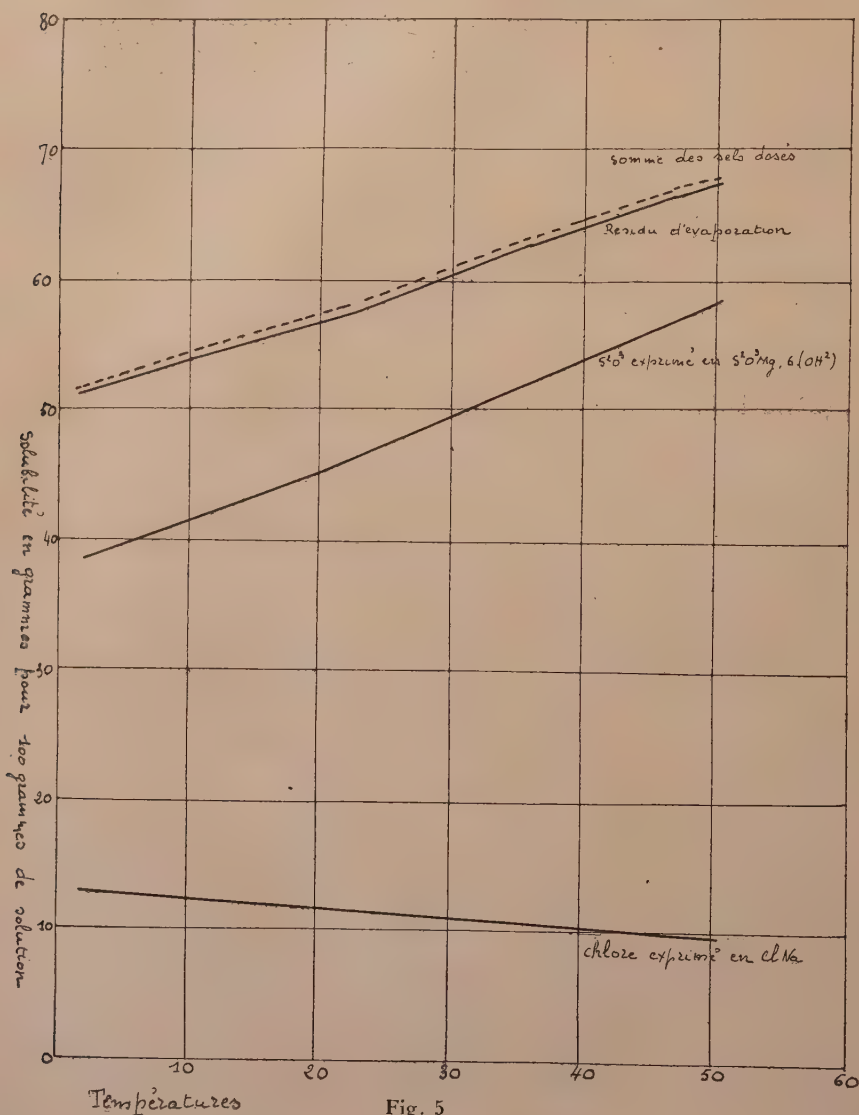


Fig. 5

Il en résulte que la double décomposition entre les quatre sels en présence s'effectue d'une façon sensiblement complète dans le sens cherché.

L'examen de ces courbes montre que la solubilité de l'hypo-sulfite de magnésium augmente avec la température, alors que celle du chlorure de sodium diminue nettement.

Ces observations permettent d'établir une méthode rationnelle de préparation de l'hypo-sulfite de magnésium. En effet, 100 gr. d'une solution saturée des deux sels à 50°, et contenant, ainsi qu'il est établi plus haut, 58 gr. 30 de  $S^2O^3Mg \cdot 6(OH^2)$  et 9 gr. 45 de  $ClNa$ , abandonnée au refroidissement vers 10° permettront de séparer :

|                       |           |                  |        |
|-----------------------|-----------|------------------|--------|
| Cristaux humides..... | 29 gr. 50 | Eaux-mères ..... | 75 gr. |
| Cristaux secs .....   | 27 gr. 80 |                  |        |

Ces cristaux, après simple essorage sur büchner renferment environ 3 % de chlorure de sodium ; ils peuvent être claircés à l'aide du cinquième de leurs poids d'eau distillée, utilisé en trois fois. On les débarrasse ainsi de la majeure partie du chlorure de sodium qui les souille. En effet, après séchage à l'air, ils possèdent la composition suivante :

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| $S^2O^3Mg \cdot 6(OH^2)$ ..... | 99,75 |
| $ClNa$ .....                   | 0,25  |

La préparation d'une telle solution saturée à 50° exige l'emploi de :

|                                                                |  |
|----------------------------------------------------------------|--|
| 59 gr. 13 d'hypo-sulfite de sodium cristallisé pur P. M. = 248 |  |
| 48 gr. 52 de chlorure de magnésium — P. M. = 203,5             |  |

et conduit à la production de :

|                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| 27 gr. 89 de chlorure de sodium..... | P. M. = 58,5 |
|--------------------------------------|--------------|

Etant donné que la teneur en chlorure de sodium de cette liqueur est seulement de 9,45, il en résulte que le poids de la masse à mettre en œuvre initialement doit être de :

$$100 + (27,89 - 9,45) = 118,45$$

La quantité d'eau à ajouter aux prises d'essais de sels indiquées plus haut sera donc :

$$118 \text{ gr. } 45 - (59,13 + 48,52) = 10 \text{ gr. } 80 \text{ d'eau distillée}$$

Des essais de préparation ont été alors effectués en se basant sur ces données.

### MODE OPÉRATOIRE

Dans une fiole conique, on introduit 100 gr. de chlorure de magnésium pur cristallisé et 22 gr. 2 d'eau distillée bouillie. A ce mélange, maintenu à 50°. on ajoute en agitant 121 gr. 8 d'hypo-sulfite de sodium cristallisé jusqu'à disparition complète de ce dernier sel. La double décomposition s'effectue en même temps que l'on constate la précipitation du chlorure de sodium très finement cristallisé. Au bout d'une heure la réaction est terminée. On filtre alors sur un büchner chauffé à 50°. Après essorage rapide, on laisse cristalliser les eaux-mères vers 10°, en agitant continuellement.

Voici les résultats d'une opération choisie comme type :

#### *Matières premières utilisées :*

|                                                                           |           |                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cl <sup>2</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ).....                             | 100 gr.   | } correspondant théoriquement à la formation de : 57 gr. 4 de ClNa et 120,2 de S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> , 5 (OH <sup>2</sup> )..... | 121 gr. 8 |                                                                                                                                       |
| Eau distillée.....                                                        | 22 gr. 2  |                                                                                                                                       |

Par essorage à 50°, après double décomposition, on sépare :

|                     |           |                           |                                                                                 |
|---------------------|-----------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Cristaux humides... | 47 gr. 10 | Eaux-mères saturées à 50° | } 114 gr. 5 S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) soit 58,58 % |
| Cristaux secs.....  | 44 gr. 10 | D = 45°Bé : 195 gr.       |                                                                                 |

Les cristaux isolés de cette façon contiennent un peu d'hypo-sulfite de magnésium, et possèdent la composition centésimale suivante :

|                                                              |        |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| ClNa.....                                                    | 87,1 % |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) ..... | 12,9 % |

soit 5,45 de ce dernier sel, correspondant à 4,52 % de la quantité formée.

Par refroidissement et cristallisation vers 10° des eaux-mères, on obtient :

|                           |          |                                 |                                                                               |
|---------------------------|----------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Cristaux humides. . . . . | 58 gr.   | Eaux-mères. 148 gr. (D = 33°Bé) | } 61 gr. 4 S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) soit 41,4 % |
| Cristaux secs.....        | 52 gr. 5 |                                 |                                                                               |

Ces cristaux répondent à la composition :

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$ ..... | 96,87 % |
| $ClNa$ .....               | 3,13 %  |

*Purification de l'hyposulfite de magnésium.* — Les cristaux précédents peuvent être privés, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, de la majeure partie du chlorure de sodium par épuisement de leur masse humide sur filtre büchner à l'aide du cinquième de leur poids d'eau distillée, utilisé en trois fois.

Ce traitement, appliqué aux cristaux parfaitement essorés et correspondant aux 58 gr. de produit humide isolé plus haut et contenant 3,13 % de  $ClNa$ , aboutit finalement à un composé qui, séché à l'air, pèse 39 gr. et ne renferme plus plus que 0,25 % de  $ClNa$ .

Les eaux de clairçage pesant 24 gr. environ, et contenant 51,6 % d'hyposulfite de magnésium hexahydraté et 8,85 % de chlorure de sodium, peuvent être jointes aux premières eaux-mères et servir à une nouvelle préparation.

Il en résulte que, si dans une première opération le rendement est seulement de l'ordre de 30 % d'un sel titrant 99,75 % de  $S^2O^3Mg, 6 (OH^2)$ , il doit atteindre en réalité 90 % environ dans un cycle d'opérations à allure industrielle.

L'élimination complète du chlorure de sodium exige deux cristallisations successives, aussi la quantité d'hyposulfite de magnésium pur (renfermant moins de 0,01 % de  $ClNa$ ) est-elle seulement de 7 gr., ce qui correspond à un rendement de 6 %.

Comme dans le cas déjà étudié, il y a intérêt à effectuer une seule cristallisation suivie d'un clairçage sur le sel essoré avec le cinquième de son poids d'eau distillée employé en trois fois. Dans ces conditions, la quantité d'hyposulfite de magnésium pur obtenue est d'environ 12 gr., ce qui conduit à un rendement voisin de 10 %.

Ce deuxième mode de préparation, basé sur la double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de magnésium, possède, sur le premier décrit précédemment, l'avantage d'être plus rapide, mais il ne fournit aisément qu'un sel retenant environ 0,25 % de chlorure de sodium. La purifi-

cation complète du produit ainsi isolé abaisse ensuite le rendement d'une façon considérable. Aussi, la technique mettant en œuvre du carbonate de magnésium, de l'anhydride sulfureux et du soufre paraît nettement être plus avantageuse, si l'on a en vue l'obtention d'un composé rigoureusement pur, la proportion du sel isolé étant beaucoup plus élevée, toutes choses égales par ailleurs.

---

# Propriétés de l'hyposulfite de magnésium.

## I. — Solubilité.

L'étude bibliographique fait prévoir pour l'hyposulfite de magnésium l'existence de deux hydrates que nous avons pu isoler à l'état de pureté : les hydrates à six et à trois molécules d'eau.

Les recherches sur la solubilité de ces composés font l'objet de ce chapitre.

### A) SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE MAGNÉSIUM HEXAHYDRATÉ.

#### a) Solubilité dans l'eau.

Les essais ont été effectués avec un hyposulfite de magnésium pur entre 0 et 60°, température au-dessus de laquelle l'hyposulfite de magnésium en solution saturée subit un début de décomposition. L'eau distillée utilisée a été auparavant bouillie et débarrassée ainsi de gaz carbonique.

Les solubilités de l'hyposulfite de magnésium dans l'eau à différentes températures, exprimées en sel hexahydraté, trihydraté et anhydre, pour 100 gr. de solution, sont indiquées ci-après. Les résultats donnés pour les sels trihydraté et anhydre sont uniquement documentaire, le sel dissous est toujours l'hexahydrate.

TABLEAU XVI.

| Température | $\text{S2O3Mg anhydre}$<br>dans 100 gr.<br>de solution | $\text{S2O3Mg, 3 (OH2)}$<br>dans 100 gr.<br>de solution | $\text{S2O3Mg, 6 (OH2)}$<br>dans 100 gr.<br>de solution |
|-------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| + 2°        | 30,57                                                  | 42,66                                                   | 54,76                                                   |
| 11°5        | 31,44                                                  | 44,80                                                   | 56,32                                                   |
| 24°         | 33,63                                                  | 47,92                                                   | 60,25                                                   |
| 35°         | 35,57                                                  | 50,68                                                   | 63,72                                                   |
| 35°5        | 35,70                                                  | 50,87                                                   | 63,95                                                   |
| 39°         | 36,37                                                  | 51,82                                                   | 65,15                                                   |
| 46°         | 37,70                                                  | 53,72                                                   | 67,53                                                   |
| 50°5        | 38,30                                                  | 54,71                                                   | 68,78                                                   |
| 60°         | 40,10                                                  | 57,25                                                   | 71,98                                                   |

Le diagramme (fig. 6), établi d'après ces données, représente la courbe de solubilité de l'hyposulfite de magnésium.

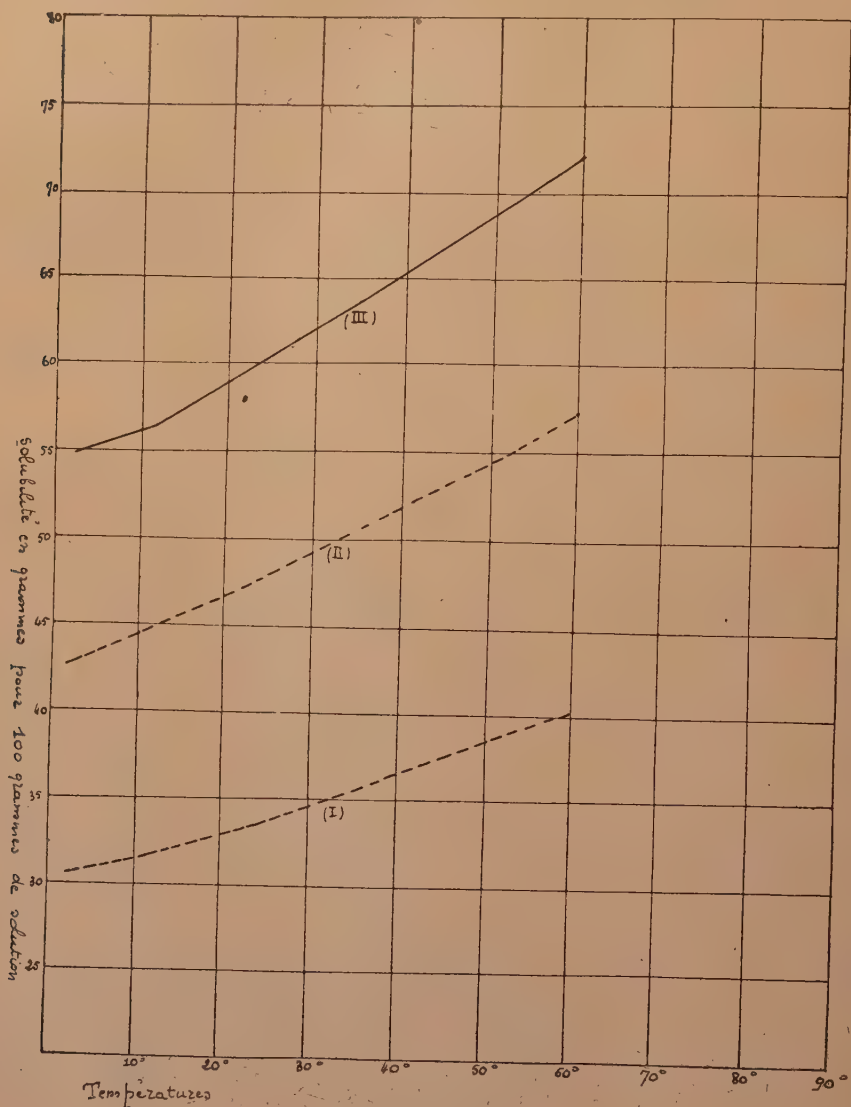


Fig. 6

On en déduit la solubilité dans l'eau de l'hyposulfite de magnésium hexahydraté, rapportée à une partie de ce sel.

| Température | Sel hexahydraté         |
|-------------|-------------------------|
| + 2° .....  | 1 p. dans 0,83 p. d'eau |
| 10° .....   | 1 p. — 0,79 —           |
| 18° .....   | 1 p. — 0,70 —           |
| 60° .....   | 1 p. — 0,39 —           |

**b) Solubilité dans l'alcool méthylique.**

Pour étudier les solubilités de l'hyposulfite de magnésium hexahydraté dans l'alcool méthylique à des températures supérieures à 20°, nous avons utilisé le procédé suivant : dans un tube à essai, on introduit un poids déterminé de sel et d'alcool méthylique. Le tube est alors refroidi dans un mélange d'acétone et de neige carbonique, puis scellé rapidement au chalumeau. On le porte ensuite dans un bain-marie, dont on élève très lentement la température, et on le soumet à une agitation continuelle. On note la température indiquée par le thermomètre fixé le long du tube scellé au moment de la disparition du dernier cristal du sel. L'opération exige une surveillance attentive, car la solution méthylique se sursature très facilement.

Le tableau suivant réunit les résultats obtenus, qui sont exprimés graphiquement dans la courbe (fig. 7).

TABLEAU XVII.

| Température | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mg, 6 (OH <sub>2</sub> )<br>pour 100 gr.<br>de solution |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 0° .....    | 34,73                                                                                 |
| + 9°5 ..... | 39,81                                                                                 |
| 15°5 .....  | 43,75                                                                                 |
| 26° .....   | 49,70                                                                                 |
| 35° .....   | 55,68                                                                                 |
| 45° .....   | 61,13                                                                                 |
| 47° .....   | 62,59                                                                                 |

Pour déterminer l'hydrate en solution dans l'alcool méthylique, nous avons refroidi brusquement à 0° une solution saturée de ce sel à 45°. Les cristaux obtenus sont essorés rapidement sur

büchner, puis sur papier-filtre, et finalement desséchés sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  jusqu'à perte de poids régulière. Le composé isolé est constitué

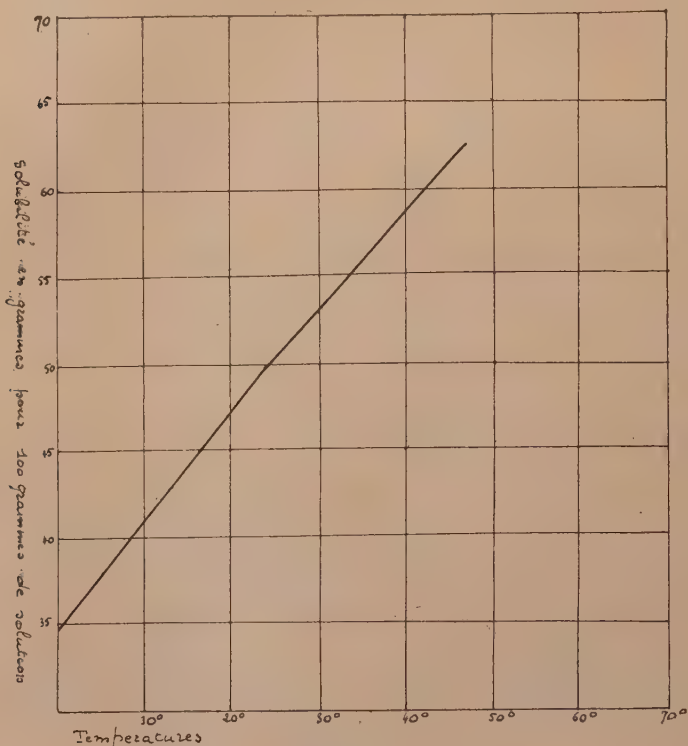


Fig. 7

par de l'hyposulfite de magnésium à 6 molécules d'eau, ainsi que l'établit l'analyse suivante :

| $\text{S}_2\text{O}_3$ % trouvé | Théorie pour $\text{S}_2\text{O}_3\text{Mg}, 6 (\text{OH}_2)$ % |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 45,94                           | 45,81                                                           |

Il y a lieu de signaler l'odeur désagréable, rappelant celle du mercaptan, qui accompagne le départ des dernières traces d'alcool méthylique. Ce phénomène se rencontrera beaucoup plus accentué avec l'alcool éthylique:

### c) Solubilité dans l'alcool éthylique.

#### 1° Solubilité dans l'alcool absolu.

Si l'on ajoute peu à peu des cristaux d'hyposulfite de magnésium à un volume déterminé d'alcool, de façon à éviter un excès de sel, on obtient, après deux heures d'agitation à la température de 25°, une solution contenant 2,45 % de  $S^2O_3Mg$ , 6  $(OH^2)$ . Cette liqueur, abandonnée à elle-même, se trouble peu à peu. Après vingt-quatre heures de repos, on sépare une masse solide volumineuse et une solution que nous avons analysées.

*Analyse du précipité.* Le produit insoluble est jeté sur bûchner, puis lavé à l'aide de quelques centimètres cubes d'alcool absolu, et à nouveau essoré. Il est alors introduit dans un cristalliseur taré qui est placé dans un dessiccateur à acide sulfurique. En suivant les variations de poids en fonction du temps, on constate que celles-ci, très élevées dans les premières heures, s'abaissent ensuite très rapidement; et deviennent alors constantes pour une même durée. Cette observation nous a laissé supposer que, tout d'abord, il y avait eu évaporation de l'alcool imprégnant encore la masse, puis élimination lente d'alcool combiné au produit lui-même.

Le composé restant a été alors soumis à l'analyse qui a donné les résultats suivants :

| S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> % trouvé |       | Théorie pour                                                                              |
|----------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| I                                      | II    | S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Mg, 3 (OH <sup>2</sup> ) — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |
| 48,35                                  | 48,24 | %                                                                                         |
|                                        |       | 47,35                                                                                     |

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Chauffé à 45° (température à laquelle le sel à 6  $(OH^2)$  est stable), il abandonne des vapeurs d'alcool et, après 7 heures, il n'y a plus de variation de poids. La perte d'alcool obtenue dans cet essai est indiquée ci-après :

| Perte de poids % |       | Théorie pour                                                                              |
|------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| I                | II    | S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> Mg, 3 (OH <sup>2</sup> ) — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |
| 19,02            | 18,96 | %                                                                                         |
|                  |       | 19,44                                                                                     |

Le résidu blanc final est lui-même entièrement soluble dans l'eau, et constitué par de l'hyposulfite de magnésium cristalli-

sant avec trois molécules d'eau, ainsi que le montre l'analyse ci-dessous :

| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> % trouvé |      | Théorie pour<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 3 (OH <sup>2</sup> )<br>% |
|----------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------|
| I                                      | II   |                                                                             |
| 59,4                                   | 59,3 | 58,79                                                                       |

La combinaison isolée apparaît donc nettement comme constituée par l'union d'une molécule d'hyposulfite trihydraté avec une molécule d'alcool S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Mg, 3 (OH<sup>2</sup>) — C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH. Celle-ci, soumise à un séjour prolongé dans un dessiccateur à acide sulfurique perd lentement l'alcool qu'elle renferme, en même temps qu'elle s'altère en prenant une teinte jaune, et en présentant une odeur très intense et désagréable, rappelant celle des mercaptans.

*Analyse de la solution.* — La solution est stable à l'air et à la lumière ; elle contient 0,83 % de S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Mg, 3 (OH<sup>2</sup>) — C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH, correspondant à 0,86 % de S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Mg, 6 (OH<sup>2</sup>). L'addition de benzine ou d'éther de pétrole provoque la précipitation de la combinaison alcoolique, identique à celle décrite ci-dessus.

Cet essai montre que dans l'alcool absolu, l'hyposulfite de magnésium hexahydraté perd de l'eau et se transforme en trihydrate. Abandonné à lui-même en flacon bouché, le mélange d'alcool et de sel subit, au bout d'un mois environ, une légère altération, caractérisée par la formation de soufre.

## 2<sup>e</sup> Solubilité dans les alcools éthyliques dilués.

α) *Alcool à 96°.* — En remplaçant l'alcool absolu par l'alcool à 96°, on ne constate plus le phénomène précédent. Les gros cristaux d'hyposulfite hexahydraté restent intacts au fond du flacon, quelles que soient la durée et la température de l'expérience (température entre 0° et 50°) ; ils conservent leur transparence initiale sans subir de déshydratation. La solution surnageante ne contient que très peu de sel dissous. Un dosage iodométrique a donné les résultats suivants :

|                                                                    |                          |                     |     |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----|
| 0 gr. 03 de S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) | pour 100 gr. de solution | à la température de | 0°  |
| 0 gr. 07                                                           | —                        | —                   | 21° |
| 0 gr. 21                                                           | —                        | —                   | 45° |

β) *Alcool à 90°*. — La solubilité augmente légèrement.

|          |                            |     |
|----------|----------------------------|-----|
| 0 gr. 13 | pour 100 gr. de solution à | 21° |
| 0 gr. 66 | — — —                      | 42° |

γ) *Alcool à 85°*. — Au sein de l'alcool à 85°, les chiffres trouvés sont les suivants :

|          |                            |     |
|----------|----------------------------|-----|
| 0 gr. 25 | pour 100 gr. de solution à | 0°  |
| 0 gr. 97 | — — —                      | 21° |
| 1 gr. 66 | — — —                      | 31° |

Au-dessus de 31°, en solution saturée, un trouble laiteux apparaît et, par repos, deux couches non miscibles se séparent : une inférieure très faible et très riche en sel, une supérieure très importante et pauvre en hyposulfite de magnésium. Ces deux couches disparaissent par refroidissement et agitation, la température de miscibilité étant de 31° environ.

δ) Le même phénomène se produit avec les alcools à 80°, 75°, 70°, 65°, 60°, 50° et 40°, mais la température de formation du trouble laiteux varie avec le degré de l'alcool étudié. Pour des alcools dont le titre ne dépasse pas 40°, la solution reste homogène, même à la température de 50°. Dans tous les cas, la solution reprend son homogénéité par refroidissement. Des deux couches séparées par repos, l'inférieure augmente avec la teneur en eau de l'alcool initial. Ainsi que nous l'avons dit déjà, JINOT (33) avait bien observé ce phénomène avec les alcools à 55°, 60° et 70°, mais sans l'étendre aux alcools de degrés différents, et sans remarquer l'influence de la température.

Nous avons rassemblé dans le tableau XVIII les diverses solubilités que nous avons déterminées pour des alcools de titre variable (V. tableau p. 92).

L'étude complète de ce phénomène exigerait un nombre d'essais beaucoup plus important. Néanmoins, ces résultats permettent de tracer des diagrammes intéressants.

α) En plaçant en ordonnée la température de miscibilité, en abscisse la concentration de la solution à cette même température pour des alcools de titre variable, on obtient une courbe délimitant une zone homogène et une zone hétérogène (fig. 8).

TABLEAU XVIII.

| Degré<br>de<br>l'alcool | Température | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> )<br>pour 100 gr.<br>de solution | Température de miscibilité |
|-------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
|                         |             | %                                                                                     |                            |
| 96°                     | 0°          | 0,03                                                                                  | Solution toujours homogène |
|                         | 21°         | 0,07                                                                                  |                            |
| 90°                     | 21°         | 0,13                                                                                  | d°                         |
|                         | 42°         | 0,66                                                                                  |                            |
|                         | 0°          | 0,25                                                                                  | Solution hétérogène        |
| 85°                     | 19°5        | 0,65                                                                                  |                            |
|                         | 21°         | 0,97                                                                                  |                            |
|                         | 31°         | 1,66                                                                                  |                            |
| 80°                     | 0°          | 0,67                                                                                  | d°                         |
|                         | 25°         | 2,44                                                                                  |                            |
|                         | 0°          | 1,87                                                                                  | d°                         |
| 75°                     | 9°          | 4,36                                                                                  |                            |
|                         | 20°         | 5,90                                                                                  | d°                         |
|                         | 0°          | 6,94                                                                                  |                            |
| 70°                     | 9°          | 8,66                                                                                  | d°                         |
|                         | 16°         | 9,64                                                                                  |                            |
| 65°                     | 0°          | 9,82                                                                                  | d°                         |
|                         | 11°         | 16,92                                                                                 |                            |
| 60°                     | 0°          | 15,98                                                                                 | d°                         |
|                         | 15°         | 24,02                                                                                 |                            |
| 50°                     | 0°          | 23,42                                                                                 | d°                         |
|                         | 21°         | 34,80                                                                                 |                            |
|                         | 0°          | 31,41                                                                                 | d°                         |
| 40°                     | 21°         | 42,64                                                                                 |                            |
|                         | 30°         | 46,70                                                                                 | d°                         |
|                         | 0°          | 36,48                                                                                 |                            |
| 35°                     | 21°         | 45,59                                                                                 | Solution toujours homogène |
|                         | 46,5        | 57,89                                                                                 |                            |
|                         | 0°          | 42,72                                                                                 | d°                         |
| 30°                     | 21°         | 51,03                                                                                 |                            |
|                         | 46°5        | 60,08                                                                                 |                            |

b) La concentration à la température de miscibilité étant en ordonnée, on peut mettre en abscisse le degré alcoolique et présenter le phénomène sous un nouvel aspect (fig. 9).

On voit qu'à la température moyenne du laboratoire (18°), les solutions saturées seront hétérogènes avec les alcools à 70°, 65°

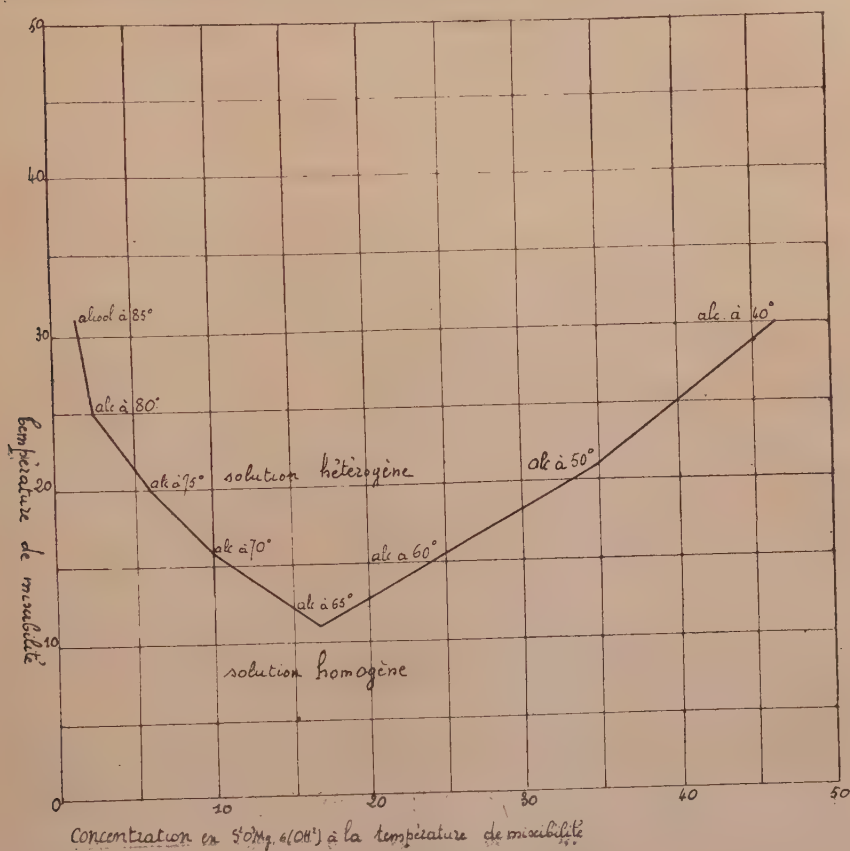


Fig. 8

et 60°. Si la température s'élève légèrement et atteint 21-22°, le même fait se produit avec les alcools à 50° et 75°. Pour des températures inférieures à 10°, les solutions sont toujours homogènes, quel que soit le degré alcoolique considéré.

L'examen des tableaux et des courbes (fig. 8 et 9) montre en outre que la température minimum de miscibilité des solutions

est de  $11^{\circ}$ , le titre de l'alcool étant de  $65^{\circ}$ . Il y a lieu de signaler également que, dans le cas considéré, l'augmentation de température provoque l'hétérogénéisation des solutions, con-

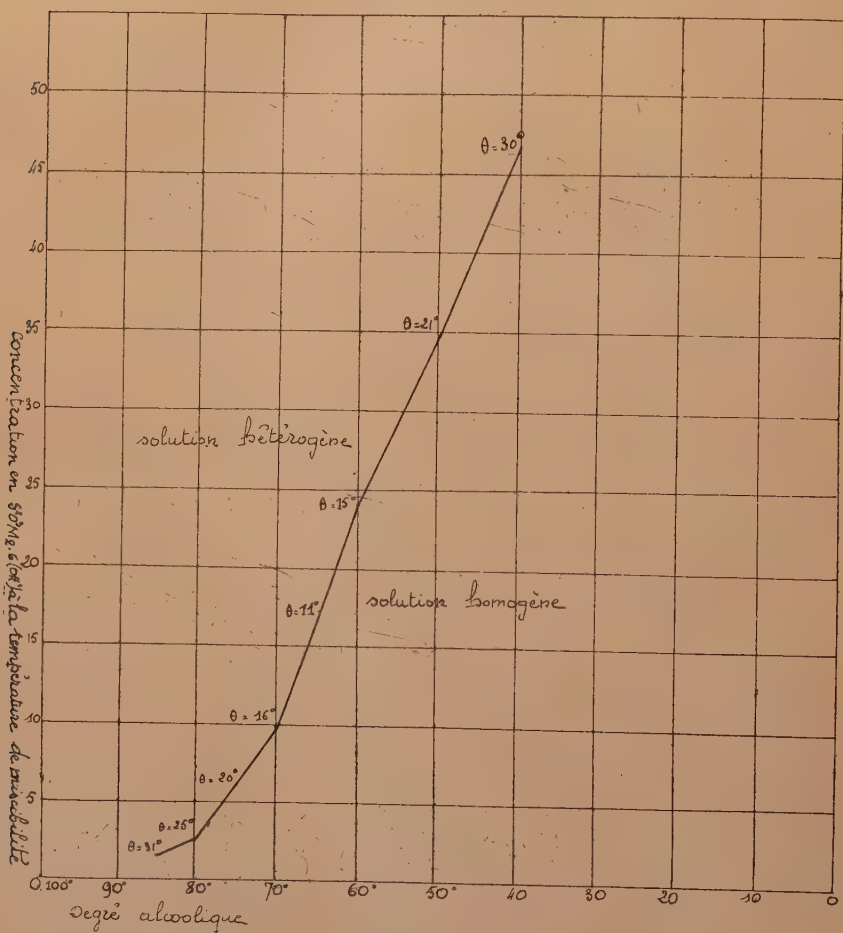


Fig. 9

trairement à ce qui est généralement connu (système phénol et eau, système carbonate de sodium-alcool et eau, etc...). Un tel exemple a été cependant observé pour le système eau et B-collidine.

**d) Solubilité dans les autres dissolvants organiques.**

L'hyposulfite de magnésium hexahydraté est insoluble dans les dissolvants suivants à la température de 18° : chloroforme, tétrachloroéthane, tétrachlorure de carbone, toluène, sulfure de carbone, éther de pétrole, acétone, éther, benzine, huile d'arachide.

La glycérine dissout à saturation à la température de 20°. 1 gr. 52 de  $S^2O_3Mg, 6(OH^2)$  pour 100 gr. de solution.

**B) SOLUBILITÉ DE L'HYPOSULFITE DE MAGNÉSIUM TRIHYDRATÉ.**

Le sel utilisé dans nos essais a été obtenu, ainsi que nous l'établirons ultérieurement, en chauffant à 55° dans un courant d'azote, le sel hexahydraté jusqu'à poids constant.

L'hyposulfite de magnésium trihydraté est très soluble dans l'eau. Ses solutions récentes sont toujours opalescentes, mais elles deviennent limpides après quelques heures, ou même en un quart d'heure environ lorsque la concentration ne dépasse pas 0,50 %.

La solubilité de ce composé dans les principaux solvants organiques a été étudiée comparativement à celle de l'hexahydrate.

**a) Solubilité dans l'alcool méthylique anhydre.**

Le trihydrate est très soluble dans l'alcool méthylique ; la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur très net, indice probable d'une combinaison que nous n'avons pas isolée.

| Température | Solubilité<br>de $S^2O_3Mg, 3(OH^2)$<br>pour 100 gr.<br>de solution<br>saturée | Solubilité<br>de $S^2O_3Mg, 6(OH^2)$<br>exprimée<br>en $S^2O_3Mg, 3(OH^2)$<br>pour une<br>température<br>semblable |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| + 21°.....  | 54,6 %                                                                         | 38,1 %                                                                                                             |
| + 36°.....  | 57,24 %                                                                        | 45,77 %                                                                                                            |

L'examen de ces résultats numériques établit nettement que la solubilité du sel à trois molécules d'eau est plus élevée que celle de l'hexahydrate.

**b) Solubilité dans l'alcool éthylique absolu.**

La dissolution du trihydrate s'effectue avec beaucoup moins d'intensité dans l'alcool éthylique que dans l'alcool méthylique. Nous avons déterminé la teneur en sel des solutions saturées à 0° et à 20°. Les chiffres trouvés sont respectivement de 0,77 et de 0,97 pour 100 gr. de solution saturée.

Dans ce cas, comme dans celui du sel hexahydraté, on observe la formation très rapide d'une combinaison d'hyposulfite de magnésium et d'alcool éthylique, identique à celle que nous avons isolée précédemment dans notre étude sur le sel hexahydraté. On constate en outre que le sel trihydraté est plus soluble que l'hexahydraté.

D'autre part, l'hyposulfite de magnésium trihydraté est soluble à la température ordinaire dans les solvants suivants :

Alcool amylique, acétone, benzine, éther de pétrole, éther, sulfure de carbone, chloroforme, tétrachlorure de carbone.

**II. — Etude de la déshydratation  
de l'hyposulfite de magnésium cristallisé  
à six molécules d'eau.**

Dans l'historique, nous avons noté plusieurs divergences entre les auteurs sur les produits de déshydratation de l'hyposulfite de magnésium cristallisé, et en particulier sur l'existence du sel trihydraté.

Les expériences qui sont détaillées plus loin ont eu pour but de chercher à établir l'existence de ce composé défini. A cet effet, nous avons soumis l'hyposulfite de magnésium hexahydraté à une série d'essais effectués dans les conditions suivantes :

- A) Déshydratation dans le vide phosphorique et sulfurique.
- B) Déshydratation en présence d'acide sulfurique de différentes concentrations.
- C) Influence d'une élévation de température à l'air ou dans une atmosphère d'azote...
- D) Action déshydratante de l'alcool éthylique absolu.

L'hyposulfite de magnésium hexahydraté utilisé a été desséché sur chlorure de calcium jusqu'à poids constant.

### A) DÉSHYDRATATION DANS LE VIDE PHOSPHORIQUE.

Les pertes de poids sont les suivantes :

| Prises d'essais :             |                     |                 |
|-------------------------------|---------------------|-----------------|
| I = 1 gr. 3300                |                     | II = 1 gr. 0956 |
| Durée<br>de la déshydratation | Perte de poids<br>% |                 |
|                               | I                   | II              |
| 1 jour.....                   | 0,19                | 0,16            |
| 3 jours.....                  | 0,87                | 1,04            |
| 6 —.....                      | 2,1                 | 2,3             |
| 18 —.....                     | 17,0                | 18,0            |
| 60 —.....                     | 26,8                | 27,2            |
| 100 —.....                    | 30,7                | 34,9            |
| 165 —.....                    | 37,7                | 37,3            |

Les deux échantillons, après huit jours de séjour dans le vide sont déjà colorés légèrement en jaune, par suite d'une décomposition du sel initial en soufre et sulfite de magnésium. Cette transformation s'accroît avec le temps. Après cinq mois et demi, le résidu, coloré en jaune-verdâtre, possède la composition centésimale suivante :

|                  |      |
|------------------|------|
| $S^2O^3Mg$ ..... | 35,2 |
| $SO^3Mg$ .....   | 44,8 |
| S.....           | 13,7 |
| $OH^2$ .....     | 6,3  |

Dans le vide phosphorique, la perte de poids s'accompagne donc d'une importante décomposition de l'hyposulfite de magnésium, ainsi que l'avaient déjà signalé CARLSOHN et WERNER (32).

Une expérience analogue, effectuée dans le vide sulfurique, fournit des résultats identiques. Ici encore, on observe une décomposition de l'hyposulfite de magnésium avec formation de sulfite et de soufre.

### B) DÉSHYDRATATION EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE A DIVERSES CONCENTRATIONS EN $SO^4H^2$ .

Le tableau suivant consigne les résultats des expériences entreprises sur ce point.

TABLEAU XIX.

| Concentration en $\text{SO}_4\text{H}_2$ |        | Nombre de jours pour atteindre l'équilibre | Tension de vapeur en m/m. de Hg | Composition finale du sel | Variation de poids % |
|------------------------------------------|--------|--------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------|
| initiale                                 | finale |                                            |                                 |                           |                      |
| %                                        | %      |                                            |                                 |                           |                      |
| 95,60                                    | 95,00  | Equilibre non atteint                      | < 1                             | Sel décomposé             |                      |
| 88,80                                    | 88,10  | d°                                         | 1                               | d°                        |                      |
| 86,30                                    | 86,20  | 15                                         | 1                               | 6 ( $\text{OH}^2$ )       | — 0,83               |
| 69,70                                    | 69,50  | 18                                         | 1,2                             | 6 —                       | — 0,25               |
| 53,00                                    | 52,70  | 5                                          | 4,75                            | 6 —                       | — 0,10               |
| 38,05                                    | 38,00  | 8                                          | 9,40                            | 6 —                       | — 0,10               |
| 29,85                                    | 30,00  | > 60                                       | 11,60                           | 24 — (1)                  | + 133,00             |

(1) Sel complètement liquéfié.

L'hyposulfite de magnésium à 6 molécules d'eau conserve donc son état d'hydratation dans des atmosphères dont les tensions de vapeur d'eau sont comprises entre 1 m/m et 10 m/m de mercure environ.

Il en résulte que cet hydrate peut être considéré comme stable à l'air, dans des conditions ordinaires de concentration.

### C) DÉSHYDRATATION PAR INTÉRVENITION D'UNE ÉLEVATION DE TEMPÉRATURE.

#### a) Déshydratation à l'air.

L'hyposulfite de magnésium à 6 molécules d'eau ne perd pas sensiblement de poids par chauffage à 50°, même après cinquante heures de séjour à cette température.

1° *Déshydratation à 55°-56°.* — Cette température marque le début de la déshydratation de l'hyposulfite de magnésium cristallise. Le départ d'eau est assez lent, ainsi que le montre le tableau suivant :

| Variation de poids après : |      | Perte de poids correspondant à 3 ( $\text{OH}^2$ ) |
|----------------------------|------|----------------------------------------------------|
|                            | %    |                                                    |
| 1 heure .....              | 0,2  |                                                    |
| 7 heures .....             | 1,9  |                                                    |
| 38 — .....                 | 20,4 | 22,08 %                                            |
| 46 — .....                 | 21,7 |                                                    |
| 100 — .....                | 22,7 |                                                    |
| 200 — .....                | 22,7 |                                                    |

La perte de poids, stable après cent heures de chauffe, correspond à un peu plus de 3 (OH<sup>2</sup>). Après sept heures de séjour à cette température, le produit, cependant peu déshydraté, donne avec l'eau une solution opalescente, sans qu'il soit possible d'y caractériser la présence de sulfite ou de sulfate. Après deux cents heures, la dissolution aqueuse du résidu est légèrement plus louche que précédemment et contient des traces de sulfates sans sulfites. Il y eut une très légère décomposition de l'hyposulfite initial en soufre et sulfite de magnésium, puis oxydation en sulfate de ce dernier composé.

2° *Déshydratation à 60°*. — La perte de poids est plus rapide et correspond à 22,1 % après six heures de chauffe ; à 22,7 % après trente six heures ; à 26 % après cent heures.

Le produit restant, légèrement jaune, contient alors 2,2 % de SO<sup>3</sup>Mg, du sulfate de magnésium et du soufre en petite quantité.

Le sel initial s'est ici très nettement décomposé.

Dans un essai, effectué à 100°, on a pu constater un phénomène semblable, accompagné cette fois d'un dégagement net d'anhydride sulfureux.

#### **b) Déshydratation dans un courant d'azote à 53-55°.**

Pour éviter l'action de l'oxygène de l'air, qui a pu provoquer la décomposition de l'hyposulfite de magnésium au cours des essais précédents effectués à l'étuve, nous avons chauffé le sel cristallisé à 53-55° dans un courant lent d'azote pur et sec, l'échantillon étant placé dans un tube en U à robinet plongeant dans un bain d'huile.

Les variations de poids observées sont les suivantes :

|       |           |       | %     |
|-------|-----------|-------|-------|
| Après | 11 heures | ..... | 0,4   |
|       | 20 —      | ..... | 8,5   |
|       | 36 —      | ..... | 20,1  |
|       | 50 —      | ..... | 21,7  |
|       | 56 —      | ..... | 22,08 |
|       | 70 —      | ..... | 22,08 |

En fin d'opération, la perte de poids correspond exactement à celle qu'on doit trouver pour passer du sel hexahydraté au tri-

hydraté. Le produit final, blanc et pulvérulent, donne avec l'eau distillée bouillie une solution à peine opalescente, mais nous n'avons pu y caractériser la présence, ni de sulfites, ni de sulfates. Les solutions redeviennent d'ailleurs limpides au bout de quelques heures.

On peut donc admettre que le sel cristallisé à 6 (OH<sup>2</sup>), chauffé à 55° dans un courant d'azote, aboutit à la formation d'hypo-sulfite de magnésium trihydraté sensiblement pur.

Ce fait est confirmé par les résultats d'analyse suivants :

|                                            | I      | II     | Calculé pour<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 3 (OH <sup>2</sup> ) |
|--------------------------------------------|--------|--------|------------------------------------------------------------------------|
| Prise d'essai .....                        | 0,5235 | 0,4104 |                                                                        |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> trouvé ..... | 0,3072 | 0,2415 |                                                                        |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> % .....      | 58,70  | 58,85  | 58,79                                                                  |

Le produit ainsi obtenu, laissé quarante-huit heures à l'air, reprend son poids initial, en revenant au sel hexahydraté.

D'autre part, nous avons vu plus haut que la combinaison hyposulfite de magnésium alcool éthylique chauffée à 45° dans un courant d'air sec aboutit également à l'isolement d'hyposulfite de magnésium à 3 (OH<sup>2</sup>) pur.

En résumé, notre étude sur la déshydratation de l'hyposulfite de magnésium cristallisé nous a montré qu'il est très difficile d'obtenir le sel à 3 (OH<sup>2</sup>) absolument pur, sa température de formation étant très voisine de celle correspondant à sa décomposition. Ces résultats sont sensiblement en accord avec ceux trouvés récemment par PORTILLO (34) mais en contradiction avec ceux de RAMMELSBURG (7).

### III. — Décomposition de l'hyposulfite de magnésium sous l'action de la chaleur.

La décomposition de l'hyposulfite de magnésium sous l'action de la chaleur a été effectuée dans des conditions identiques à celles décrites plus haut (p. 39), en opérant :

- A) dans le vide ;
- B) à l'air.

### A) DÉCOMPOSITION DANS LE VIDE.

Cette étude a été poursuivie à partir de l'hyposulfite de magnésium hexahydraté.

Dans une expérience préliminaire, conduite ainsi qu'il est dit à propos de l'hyposulfite de strontium (p. 39), on a remarqué tout d'abord un abondant départ de vapeur d'eau vers 55-60°, en même temps que commence une très légère distillation de soufre. A une température voisine de 100°, cette dernière s'accroît, et on voit apparaître un dégagement de gaz dont le volume va en augmentant rapidement jusqu'à 500°. Dès ce moment, la production gazeuse diminue peu à peu, et devient nulle vers 800°.

Après cinq heures de chauffe à 900°, on n'observe aucune nouvelle modification. La durée totale de l'essai a été de seize heures. Le gaz dégagé est constitué par de l'anhydride sulfureux. Dans le condenseur, il a été caractérisé la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique.

| Prise d'essai | Soufre libéré | SO <sup>2</sup> dégagé | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup><br>dans condenseur | Résidu            |
|---------------|---------------|------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|
| 0 gr. 9600    | 0 gr. 4200    | 87 cm <sup>3</sup>     | Traces                                            | 0,156 OMg = 0,156 |

Le résidu est blanc, il ne contient ni sulfure, ni sulfates, ni sulfites. Il est uniquement formé d'oxyde de magnésium.

Les observations précédentes montrent que l'hyposulfite de magnésium se décompose rapidement dès 60°, en donnant d'abord du soufre et du sulfite de magnésium, puis de l'oxyde de magnésium et de l'anhydride sulfureux. La présence d'acide sulfurique dans l'eau du condenseur laisse supposer, dans un stade intermédiaire, la formation de sulfate de magnésium qui, par décomposition ultérieure, serait susceptible de donner naissance à de la magnésie et de l'anhydride sulfurique.

Des opérations ont été alors effectuées à des températures comprises entre 65° et 900°, en vue de saisir les divers processus de la décomposition.

#### *Expérience à 65° :*

Durée de l'essai ..... 12 h. 30

| Prise d'essai | Soufre distillé             | Résidu |       | gr.                              | gr.    | Mg     |
|---------------|-----------------------------|--------|-------|----------------------------------|--------|--------|
| gr.           |                             |        |       |                                  |        | gr.    |
| 0,7060        | { S = 0,1848<br>Mg = 0,0705 | Traces | 0,439 | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg | 0,1790 | 0,0839 |
|               |                             |        |       | SO <sup>3</sup> Mg               | 0,156  | 0,048  |
|               |                             |        |       | S                                | 0,047  | 0,047  |
|               |                             |        |       | OH <sup>2</sup>                  | 0,057  |        |

Dès 65°, le sel initial s'est en partie décomposé, en même temps qu'il a perdu la plus grande partie de son eau de cristallisation. Le résidu jaunâtre est constitué par un mélange de sulfite de magnésium, de soufre et d'hyposulfite de magnésium dont la teneur correspond à 45,4 % de la quantité initiale. L'équation représentant la réaction est la suivante :



### Expérience à 100° :

Durée de la chauffe ..... 6 heures

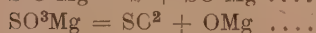
Comme dans le cas précédent, la masse résiduelle a un aspect blanc jaunâtre. Traitée par l'eau, elle laisse un insoluble, renfermant du soufre et de la magnésie.

| Prise d'essai | Soufre distillé             | SO <sup>2</sup> dégagé | Résidu |                                   | S     | Mg     |
|---------------|-----------------------------|------------------------|--------|-----------------------------------|-------|--------|
| gr.           |                             | cm <sup>3</sup>        | gr.    |                                   |       |        |
| 1,0174        | { S = 0,2663<br>Mg = 0,1091 | 7,5<br>(0,0107 S)      | 0,543  | OMg...                            | 0,013 | 0,008  |
|               |                             |                        |        | S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg. | 0,358 | 0,1678 |
|               |                             |                        |        | SO <sup>3</sup> Mg..              | 0,119 | 0,0364 |
|               |                             |                        |        | S.....                            | 0,045 | 0,045  |
|               |                             |                        |        | OH <sup>2</sup> ...               | 0,008 |        |

De ces résultats, on déduit les rapports atomiques suivants :

$$\frac{\text{S libéré}}{\text{S de SO}^3\text{Mg} + \text{S de SO}^2} = 0,96 \quad \frac{\text{S de SO}^2}{\text{Mg de MOg}} = 1,04$$

Théorie pour l'équation :



1

1

A la décomposition précédente de l'hyposulfite de magnésium en sulfite de magnésium et soufre, s'en ajoute une nouvelle donnant naissance à de l'anhydride sulfureux et à de l'oxyde

de magnésium, vraisemblablement aux dépens d'une partie du sulfite de magnésium formé à l'état naissant, selon l'équation :



Une expérience, effectuée à 225° dans les mêmes conditions, a conduit à des résultats tout à fait comparables ; seule la proportion de sulfite de magnésium, avec production de magnésie et de gaz sulfureux, a légèrement augmenté.

### Expérience à 350° :

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Durée de la montée .....  | 15 minutes |
| Durée de la chauffe ..... | 6 heures   |

| Prise d'essai                      | Soufre distillé | SO <sup>2</sup> dégagé | Résidu                                                                                           | S     | Mg                        |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------|
| 1,1512 { S = 0,3014<br>Mg = 0,1153 | 0,071           | 21,3<br>(0,0304 S)     | 0,5112 { OMg... 0,0385<br>S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg. 0,312<br>SO <sup>3</sup> Mg . 0,1430 | 0,148 | 0,0232<br>0,056<br>0,0335 |

Rapports atomiques :

$$\frac{\text{S libéré}}{\text{S de SO}^3\text{Mg} + \text{S de SO}^2} = 0,96 \quad \frac{\text{S de SO}^2}{\text{Mg de OMg}} = 1,01$$

Théorie pour l'équation :



A 350°, la proportion d'hyposulfite décomposé est à peu près la même qu'à 225° dans le même temps (48 %). Par contre, la formation de magnésie et d'anhydride sulfureux s'est accentuée. Le rapport  $\frac{\text{S de SO}^2}{\text{S total}}$ , qui était alors de 0,0605, est passé ici à 0,101.

A 400°, la réaction s'effectue comme ci-dessus, mais avec production d'une quantité plus importante d'anhydride sulfureux et de magnésie.

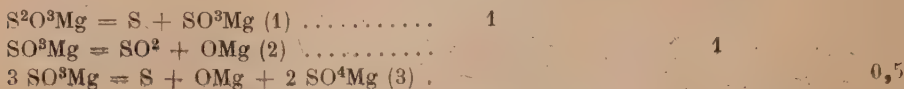
Expérience à 450°. — Cette température a été atteinte en vingt minutes, et maintenue six heures.

| Prise d'essai                      | Soufre distillé | SO <sup>2</sup> dégagé  | Résidu                                                                         | S      | Mg                       |
|------------------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------|
| gr. . . . .                        |                 | cm <sup>3</sup>         |                                                                                |        |                          |
| 1,0372 { S = 0,2714<br>Mg = 0,1039 | 0,134           | 56,4<br>(soit 0,0805 S) | 0,275 { OMg .. 0,108<br>SO <sup>3</sup> Mg. 0,132<br>SO <sup>4</sup> Mg. 0,033 | 0,0404 | 0,0653<br>0,031<br>0,066 |

Rapports atomiques :

$$\frac{\text{S libéré}}{\text{S de } (\text{SO}^3\text{Mg} + \text{SO}^4\text{Mg} + \text{SO}^2)} = 1,03 \quad \frac{\text{S de SO}^2}{\text{Mg de OMg}} = 0,96 \quad \frac{\text{OMg}}{\text{SO}^4\text{Mg}} = 0,55$$

Théorie pour l'équation :



Après l'expérience, la masse renferme de la magnésie, du sulfite et du sulfate de magnésium. La présence de sulfure n'a pas été caractérisée. L'hyposulfite de magnésium a complètement disparu. Le dégagement d'anhydride sulfureux augmente, en même temps que la teneur en magnésie dans le résidu, tandis que la quantité de sulfite de magnésium diminue. Par ailleurs, à cette température apparaît la formation de sulfate de magnésium, due vraisemblablement à une autre réaction secondaire de décomposition du sulfite de magnésium, représentée par l'équation :



Expérience à 500° :

Durée de la montée ..... 20 minutes  
Durée de l'essai ..... 6 heures

| Prise d'essai | Soufre distillé            | SO <sup>2</sup> dégagé | SO <sup>3</sup>  | Résidu        | S                                           | Mg                    |
|---------------|----------------------------|------------------------|------------------|---------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| gr.           |                            |                        |                  |               |                                             |                       |
| 1,120         | { S = 0,293<br>Mg = 0,1122 | 0,148                  | 83,3<br>(0,119S) | Traces 0,2276 | { OMg... 0,162<br>SO <sup>4</sup> Mg. 0,064 | 0,098<br>0,017 0,0130 |

Rapports atomiques :

$$\frac{\text{S libéré}}{\text{S } (\text{SO}^2 + \text{SO}^4\text{Mg})} = 1,09 \quad \frac{\text{S de SO}^2}{\text{Mg de OMg}} = 0,94 \quad \frac{\text{OMg}}{\text{SO}^4\text{Mg}} = 0,53$$

Théorie pour l'équation :



Le produit résiduaire de l'essai ne contient plus de sulfite, mais uniquement de la magnésie et du sulfate. Ce dernier corps commence lui-même à se décomposer, avec production d'anhydride sulfurique et de magnésie, ainsi que le représente la formule suivante :



Le volume d'anhydride sulfureux dégagé continue à augmenter, le rapport  $\frac{S \text{ du } SO^2}{S \text{ total}}$  étant de 0,406.

A 625° l'expérience se comporte d'une façon sensiblement comparable, mais ici la quantité de sulfate de magnésium renfermée dans la masse finale va en diminuant.

*Expérience à 750°.* — La température est atteinte après une heure de chauffe, puis maintenue pendant six heures.

| Prise d'essai                     | Soufre libéré | SO <sup>2</sup> dégagé | SO <sup>3</sup> | Résidu | OMg   | Mg    |
|-----------------------------------|---------------|------------------------|-----------------|--------|-------|-------|
| gr.                               |               |                        |                 |        |       |       |
| 0,985 { S = 0,2578<br>Mg = 0,0986 | 0,1286        | 86,9<br>(0,124 S)      | Néant           | 0,162  | 0,162 | 0,098 |

Rapports atomiques :

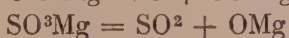
$$\frac{S \text{ libéré}}{S \text{ total}} = 0,459 \quad \frac{S \text{ de } SO^2}{Mg \text{ de } OMg} = 0,99$$

Théorie pour l'équation :



Dans cet essai, le résidu est constitué uniquement par de l'oxyde de magnésium. Le condenseur ne contient pas d'acide sulfurique. Il ne semble donc pas y avoir eu formation intermédiaire de sulfate de magnésium.

La décomposition brutale de l'hyposulfite de magnésium à une température de 750° ou supérieure peut être représentée ainsi :



ou plus simplement :



A 900°, les observations faites sont identiques à celles de l'essai précédent.

En résumé, sous l'action de la chaleur et dans le vide, l'hyposulfite de magnésium peut, suivant les températures, se décomposer selon plusieurs stades :

a) Dès 60° le sel commence à s'altérer avec perte d'eau et avec

formation de soufre et de sulfite de magnésium suivant l'équation :



b) Vers 100°, une nouvelle réaction s'ajoute à la première, donnant naissance à de l'oxyde de magnésium et à de l'anhydride sulfureux, et s'effectuant sans doute aux dépens du sulfite de magnésium primitivement formé :



Ces deux réactions donnent une représentation exacte du phénomène jusque vers 400°.

c) Vers 450°, apparaît la production de sulfate de magnésium, due vraisemblablement à une décomposition du sulfite, avec formation simultanée de soufre et de magnésie :

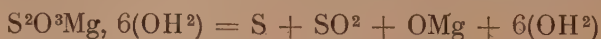


d) Vers 500°, le sulfate de magnésium formé intermédiairement commence lui-même à se transformer en oxyde de magnésium et anhydride sulfurique :



Cette réaction subsiste jusque vers 625°, et l'allure de la décomposition, jusqu'à cette température, est représentée par la superposition des équations (1), (2), (3), et (4), avec prédominance des deux premières.

Enfin, à plus haute température, il est impossible de saisir les stades intermédiaires, l'hyposulfite de magnésium donnant naissance à de l'eau, du soufre, de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde de magnésium, ainsi que le représente la formule suivante :



Si l'on compare le processus de décomposition de l'hyposulfite de magnésium à celui des hyposulfites de strontium et de baryum, on constate que, pour tous ces sels, il y a formation initiale de soufre et de sulfite, puis d'anhydride sulfureux et de base libre. Par contre, ces deux derniers hyposulfites se distinguent nettement du premier par une production importante de sulfure,

composé dont l'existence n'a pu être mise en évidence dans les produits de transformation de l'hyposulfite de magnésium.

### B) DÉCOMPOSITION A L'AIR.

Les essais de déshydratation ont montré que l'hyposulfite de magnésium hexahydraté commence à se décomposer à l'air dès 55°, avec formation de soufre et de sulfite de magnésium, puis d'anhydride sulfureux et d'oxyde de magnésium à une température légèrement supérieure.

Par calcination prolongée à l'air, vers 400°, l'hyposulfite de magnésium perd du soufre et laisse un résidu blanc constitué tout d'abord par un mélange de magnésie et de sulfite de magnésium, qui se transforme lentement en sulfate.

A une température plus élevée, voisine de 750°, on obtient un produit blanc renfermant de la magnésie et du sulfate, ce dernier sel tendant à se décomposer totalement par perte d'anhydride sulfurique, avec formation finale d'oxyde.

Ce chapitre se termine par quelques remarques sur la stabilité de l'hyposulfite de magnésium et de ses solutions.

Le sel cristallisé à 6 (OH<sup>2</sup>) est normalement stable à l'air : il n'est déliquescent que dans des atmosphères possédant des tensions de vapeur d'eau assez élevées (11 mm.).

Les solutions aqueuses saturées se conservent parfaitement à 18°, même sous l'action d'un courant prolongé de gaz carbonique ; par contre, elles sont très sensibles à cette action pour des températures atteignant 50°. Dans ce cas, la liqueur se trouble, mais la réaction semble limitée, car on ne voit pas apparaître de précipité. Néanmoins, cette constatation montre que la préparation des solutions aqueuses concentrées et chaudes nécessite l'emploi d'eau privée de gaz carbonique par une ébullition prolongée. Même en l'absence de gaz carbonique, les solutions aqueuses saturées sont instables au-dessus de 60° ; il y a formation de soufre et de sulfite de magnésium. Cependant les liqueurs contenant 25 % du sel hexahydraté peuvent être portées à l'ébullition sans qu'il y ait à craindre d'altération.

En résumé, dans nos recherches sur l'hyposulfite de magnésium, nous avons :

- 1° précisé les conditions optima de préparation du sel à partir du sulfite de magnésium et du soufre d'une part, de l'hyposulfite de sodium et du chlorure de magnésium d'autre part ;
  - 2° fixé les conditions d'obtention et de stabilité de ses deux hydrates : les sels à six et trois molécules d'eau ;
  - 3° déterminé les courbes de solubilité du sel dans l'eau et dans l'alcool méthylique, et apporté une contribution à l'étude du système hyposulfite de magnésium-eau-alcool éthylique ;
  - 4° établi le processus de décomposition du sel dans le vide sous l'action de la chaleur.
-

## CONCLUSIONS

---

Les recherches que nous avons poursuivies sur les hyposulfites de strontium, baryum et magnésium nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

I. La double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et les chlorures de strontium, baryum et magnésium en solution constitue un mode de préparation pratique des hyposulfites fréquemment utilisé, surtout pour les deux premiers.

Dans chacun des cas, nos essais nous ont conduit à préciser le mode opératoire, et à déterminer les rendements, ainsi que le degré de pureté du sel isolé.

II. Préparés par cristallisation à la température ordinaire, ces hyposulfites répondent, comme nous l'avons vérifié, aux formules :

|                                |                                                  |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|
| Hyposulfite de strontium ..... | $\text{S}^2\text{O}^3\text{Sr}, 5 (\text{OH}^2)$ |
| Hyposulfite de baryum .....    | $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ba}, \text{OH}^2$     |
| Hyposulfite de magnésium ..... | $\text{S}^2\text{O}^3\text{Mg}, 6 (\text{OH}^2)$ |

III. Nous avons, pour ces divers sels, fait une étude de leur solubilité dans l'eau et dans d'autres liquides.

a) Le diagramme de solubilité dans l'eau de ces différents hyposulfites ayant été établi, nous avons mis en évidence les résultats ci-après :

Le diagramme correspondant au sel de strontium possède à 49° un point de transition au-dessus duquel le monohydrate est seul stable. Les diagrammes des hyposulfites de baryum et de magnésium sont sensiblement des droites.

L'état d'hydratation des sels en solution est consigné ci-dessous :

| Hyposulfite de  | Etat d'hydratation<br>du sel en solution |                      |
|-----------------|------------------------------------------|----------------------|
|                 | 0° à 49°                                 | 5 (OH <sup>2</sup> ) |
| Strontium ..... | > 49° à 58°                              | (OH <sup>2</sup> )   |
| Baryum .....    |                                          | (OH <sup>2</sup> )   |
| Magnésium ..... |                                          | 6 (OH <sup>2</sup> ) |

Dans l'eau, la solubilité de ces composés est exprimée par les données suivantes pour la température de 18°.

|                                                              | Solubilité en grammes<br>pour 100 gr.<br>de solution saturée |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Sr, 5 (OH <sup>2</sup> ) ..... | 23,90                                                        |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Ba, OH <sup>2</sup> .....      | 0,26                                                         |
| S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Mg, 6 (OH <sup>2</sup> ) ..... | 58,50                                                        |

b) Les hyposulfites de strontium et de baryum sont insolubles à la température ordinaire dans l'éther, l'éther de pétrole, la benzine, les alcools méthylique, éthylique et amylique, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le sulfure de carbone.

c) Les cristaux d'hyposulfite de magnésium hexahydraté se dissolvent dans l'alcool méthylique absolu, sans changer préalablement d'aspect. Pour le trihydrate, la dissolution s'effectue avec dégagement de chaleur, ce qui correspond à une combinaison d'alcool et de sel.

Au contact de l'alcool éthylique absolu, l'hexahydrate se modifie par déshydratation, et c'est le trihydrate qui entre en solution. Au contraire, l'hexahydrate est stable en présence d'alcool à 96°, au sein duquel la solubilité passe par un minimum.

Pour des alcools éthyliques ayant un degré compris entre 85° et 40°, les solutions saturées sont homogènes à partir d'une certaine température fixe pour chaque alcool considéré. Au-dessus de celle-ci, elles se scindent en deux couches dont les concentrations en alcool, eau et sel sont très différenciées. Les températures de miscibilité observées dans les divers cas sont les suivantes :

| Alcool à : | Température<br>de miscibilité |
|------------|-------------------------------|
| 85° .....  | 31°                           |
| 80° .....  | 25°                           |
| 75° .....  | 20°                           |
| 70° .....  | 16°                           |
| 65° .....  | 11°                           |
| 60° .....  | 15°                           |
| 50° .....  | 21°                           |
| 40° .....  | 30°                           |

IV. L'hyposulfite de magnésium trihydraté fournit avec les alcools méthylique et éthylique absolus des composés d'addition. On a isolé par cristallisation la combinaison avec l'alcool éthylique ; celle-ci répond à la formule  $S^2O^3Mg, 3(OH^2)C^2H^5OH$ . Elle précipite également de ses solutions alcooliques par addition de benzine ou d'éther de pétrole. Chauffée à  $45^\circ$  dans un courant d'azote sec, elle perd son alcool et donne naissance à l'hyposulfite de magnésium trihydraté pur.

V. Nous avons déterminé les conditions de déshydratation de ces différents sels, soit dans le vide sulfurique, soit dans le vide phosphorique. Dans les deux, l'hyposulfite de strontium passe à l'état de monohydrate, tandis que le sel de baryum tend vers le sel anhydre.

L'hyposulfite de magnésium, traité d'une façon identique, se déshydrate en se décomposant et en se transformant en soufre et sulfite de magnésium.

VI. Les hydrates des hyposulfites étudiés possèdent à la température de  $18^\circ$  et à la pression ordinaire des zones de stabilité que nous avons précisées, et qui sont rassemblées ci-après :

| Hyposulfite de : | Tension<br>de vapeur d'eau<br>des atmosphères<br>comprise entre : | Etat d'hydratation<br>du sel |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Strontium .....  | 0 et 10 m/m                                                       | $S^2O^3Sr, OH^2$             |
|                  | 10 et 15 m/m                                                      | — 5 $(OH^2)$                 |
| Baryum .....     | 1 et 15 m/m                                                       | $S^2O^3Ba, OH^2$             |
| Magnésium .....  | 1 et 10 m/m                                                       | $S^2O^3Mg, 6(OH^2)$          |

Il en résulte que ces corps cristallisés peuvent être considérés comme stables à l'air, à l'exception de l'hyposulfite de strontium à  $5(OH^2)$ , qui s'effleurit et peut même aboutir au monohydrate.

VII. Soumis à une élévation progressive de température, dans des limites convenablement choisies, les hyposulfites cristallisés perdent de l'eau. Celui de strontium s'arrête au stade monohydrate, alors que le sel de baryum peut s'obtenir anhydre sans décomposition.

Quant à l'hyposulfite de magnésium, il peut fournir le trihy-

drate, si l'élimination de l'eau est effectuée dans un courant d'azote, en prenant toutes les précautions désirables.

Les températures à partir desquelles les sels cristallisés donnent naissance aux hydrates immédiatement inférieurs sont les suivantes :

| Hyposulfite de : | Température | Sel formé            |
|------------------|-------------|----------------------|
| Strontium .....  | 20°         | $S^2O^3Sr, OH^2$     |
| Baryum .....     | 170°        | $S^2O^3Ba$           |
| Magnésium .....  | 55°         | $S^2O^3Mg, 3 (OH^2)$ |

VIII. La décomposition de ces sels sous l'influence de la chaleur et du vide est complexe. Elle comporte la formation de soufre, de sulfite et de sulfate et, selon la nature de l'ion métallique, conduit à la production de sulfure ou d'anhydride sulfureux et d'oxyde. Ce dernier cas s'observe pour l'hyposulfite de magnésium.

Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les températures auxquelles apparaissent les sulfites, l'anhydride sulfureux et les sulfates :

| Hyposulfite de : | Température de formation des sulfites | Température de départ de $SO^2$ | Température de formation des sulfates |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Strontium .....  | 100°                                  | 625°                            | 550°                                  |
| Baryum .....     | 180°                                  | 380°                            | 300°                                  |
| Magnésium .....  | 60°                                   | 100°                            | 450°                                  |

IX. On sait que les solutions aqueuses saturées de ces hyposulfites s'altèrent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur. Nous avons précisé les conditions de températures qui correspondent au début de la décomposition.

| Hyposulfite de : | Température de stabilité des solutions saturées |
|------------------|-------------------------------------------------|
| Strontium .....  | < 60°                                           |
| Baryum .....     | > 100°                                          |
| Magnésium .....  | < 65°                                           |

X. Les recherches que nous avons poursuivies sur les hyposulfites de strontium et baryum nous ont permis de comparer les propriétés de ces composés à celles de l'hyposulfite de calcium étudiées par PETROVICI (1).

a) La solubilité des sels alcalino-terreux dans l'eau va en diminuant du calcium au baryum, tandis que la stabilité de leurs solutions saturées croît du calcium au baryum, suivant ainsi celle des hyposulfites eux-mêmes.

b) Par déshydratation dans le vide sulfurique et phosphorique, l'hyposulfite de baryum tend vers le sel anhydre, au contraire les dérivés du strontium et du calcium se transforment tous deux en monohydrate.

c) Dans les conditions normales de conservation, les hyposulfites de strontium et de baryum sont inaltérables, alors que celui de calcium subit une décomposition plus ou moins lente.

d) Au point de vue de l'action de la chaleur, l'hyposulfite de calcium est moins stable que ceux de strontium et de baryum. La température correspondant à la formation des sulfites va en croissant du calcium au baryum ; par contre celle marquant le dégagement de l'anhydride sulfureux suit un ordre inverse.

Vu : le Président de la thèse,

P. LEBEAU.

Vu : le Doyen,

PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



---

986. — Imp. de la Fac. de Méd., Jouve et Cie, 15, rue Racine. — Paris, 10-34

---





